Ueber die Sulfonierung einseitig positivierter Aethylene.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Herbert Günther

aus

Wuppertal-Elberfeld.

Bonn 1937

Anton Brand

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wizinger

Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. P. Pfeiffer.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Robert Wizinger im Chemischen Institut der Universität Bonn sowie im chemischen Laboratorium der Höheren Fachschule für Textilindustrie Wuppertal-Barmen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für die stets bereite Unterstützung und das Interesse, mit dem er die Arbeit förderte, auf das herzlichste danken.

Meiner Mutter!

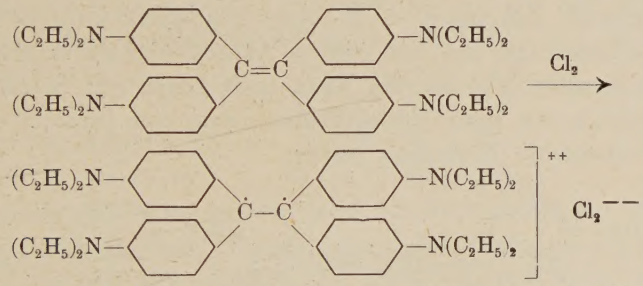
Theoretischer Teil

Umfassende Untersuchungen über das Wesen des aromatischen Charakters haben R. Wizinger[1]) dazu geführt, den Mechanismus der Substitutionsreaktionen weitgehend zu klären. Die wesentlichsten Erkenntnisse aus diesen Arbeiten seien hier kurz wiedergegeben.

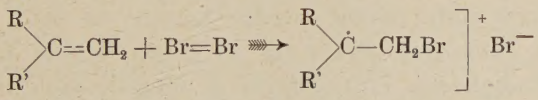
Einfach symmetrisch gebaute Olefine addieren Halogenwasserstoff oder Säuren unmittelbar an die ungesättigten C-Atome unter Bildung nichtionoider Verbindungen, die Estercharakter besitzen:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br$$

Im Gegensatz zu dieser „koordinativen" oder „nichtionoiden" Addition addieren Äthylene, deren ungesättigte C-Atome durch amphotere und positivierende Auxochrome stark positiviert sind, Halogene „ionoid" unter Bildung mehr oder weniger tieffarbiger Dicarbeniumsalze[2])



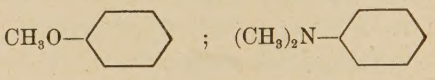
Ist in einem Äthylen nur ein C-Atom positiviert, so ist dieses C-Atom zu ionoider Bindung eines Halogenatoms befähigt, während das andere Halogenatom koordinativ, also nichtionoid an das β-C-Atom angelagert wird:



1) R. Wizinger: Habilitationsschrift Bonn 1927. P. Pfeiffer und R. Wizinger: A. 461, 132 (1928).

2) R. Knipp, Diss. Bonn 1931; daselbst Angabe weiteren Schrifttums.

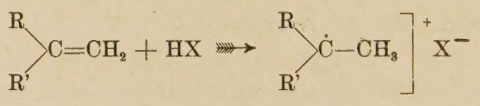
Unter R und R' sind in dieser Formel positivierende Gruppen in weitestem Sinne, u. a. auch Kombinationen von amphoteren Auxochromen mit positivierenden Auxochromen wie



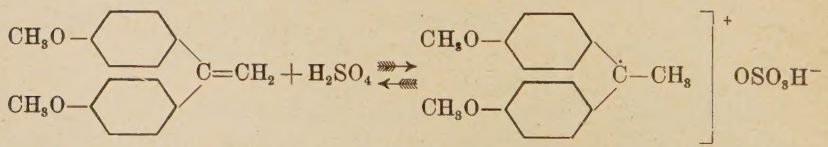
usw.

zu verstehen.

Säuren werden von diesen einseitig positivierten Äthylenen in der Weise addiert, daß das Halogen bzw. der Säurerest ionoid vom α-C-Atom gebunden wird, während der Wasserstoff, d. h. das Proton sich koordinativ, also nichtionoid an das β-C-Atom anlagert:

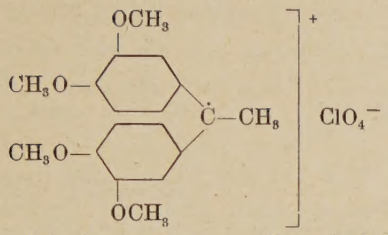


Die Entstehung solcher Carbeniumsalze wird begünstigt durch die Stärke der Positivierung des α-C-Atoms. Bei mäßig stark positivierten Äthylenen, z. B. beim Dianisyläthylen, ist das Methylcarbeniumsalz nur bei großem Säureüberschuß in größerer Menge vorhanden. Mit Eisessig kann noch keine, mit Salzsäure nur sehr geringe, mit konz. Schwefelsäure schon eine intensiv orangefarbene Halochromie beobachtet werden.

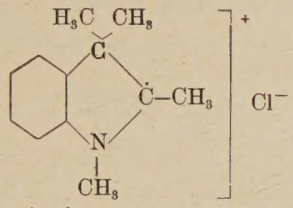


Bei Verdünnung der Säure tritt sofort weitgehender Zerfall in die Komponenten ein. Während bei diesem Äthylen ein Carbeniumsalz in reiner Form nicht gefaßt werden konnte, ist beim Diveratryläthylen das Perchlorat gefaßt. Es ist gegen Wasser und Alkohol sehr unbeständig; seine Lösungsfarbe ist intensiv violettrot [3]):

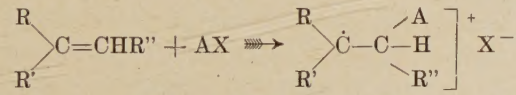
3) P. Dreyfuss, Diss. Bonn 1933.



Stärker positivierte Äthylene, wie etwa die technisch wichtige Fischer-Base, bilden schon sehr beständige Carbeniumsalze, bei denen eine Spaltung in die Komponenten nur durch Zusatz säurebindender Mittel gelingt, z. B:



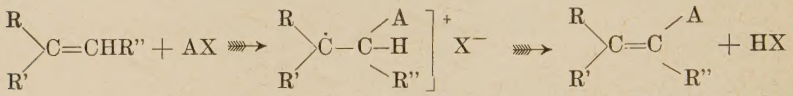
In grundsätzlich gleicher Weise wie HX können sich auch ganz allgemein Verbindungen des Typs AX an einseitig positivierte Äthylene anlagern:



R und R' bedeuten positivierende Gruppen, R" ist ein beliebiger Substituent; A ist eine Gruppe, die sich nichtionoid an das β-C-Atom addieren kann und X eine Gruppe oder ein Atom, das in ein negatives Jon überzugehen vermag. AX kann z. B. sein: Cl-Cl, Br-Br, ON-Cl, O_2N-ONO_2, HO_3S-OSO_3H, R-CO-Cl, CH_3-J, C_6H_5-N_2Cl, usw. Es entstehen so Carbeniumsalze mit einem (R" = H) oder zwei Substituenten in der Methylgruppe.

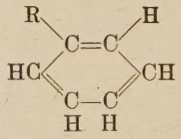
Analog den Säureadditionsprodukten an einseitig positivierte Äthylene sind auch diese Salze bei mäßig starker Positivierung nur in Gegenwart überschüssiger Säure beständig. Fehlt dieser Überschuß, so tritt hier ebenfalls Säureabspaltung ein. Diesmal bleibt aber nicht das Ausgangsäthylen zurück sondern ein Äthylen, welches am β-C-Atom den Rest A trägt, also ein Substitutionsprodukt. Diese

mäßig stark positivierten Äthylene haben somit völlig aromatischen Charakter:

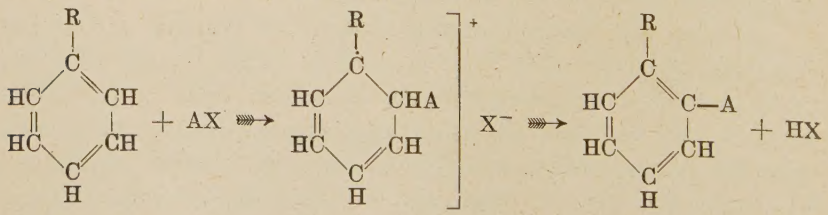


Es liegt nun klar auf der Hand, daß man die Beständigkeit des Zwischenproduktes durch geeignete Positivierung weitgehend beeinflussen, d. h. abschwächen und verstärken kann. Bei sehr stark positivierten Äthylenen, etwa bei der Fischer-Base (hier sind R und R' durch Ringschluß miteinander verbunden), ist das entsprechende Carbeniumsalz so stabil, daß das Substitutionsprodukt nur durch säureentziehende Mittel erhalten werden kann. Stark positivierte Äthylene haben also den typisch aromatischen Charakter bereits überschritten. Die Reaktion bleibt beim Zwischenprodukt stehen. Den ausgesprochen aromatischen Charakter zeigen also, wie bereits betont, die Äthylene mit mäßig starker Positivierung; diese aber ganz allgemein, unabhängig davon, ob sie Ringstruktur besitzen oder nicht.

Auch das Benzol und seine Derivate gehören zu dieser Körperklasse. Hier sind lediglich R' und R" miteinander verknüpft, so daß ein Ring entsteht:



Auch hier ist die Bildung des ionoiden Zwischenproduktes unerläßlich, weil erst in diesem der Wasserstoff des β-C-Atoms so beweglich wird, daß selbsttätige Abspaltung von HX erfolgt. Die Substitution am Benzolkern verläuft also nach folgendem Schema:
Beispiel der ortho-Substitution:



Bisher ist es R. Wizinger und Mitarbeitern gelungen, diesen Reaktionsmechanismus für die Halogensubstitution [4]), die Nitrierung [5]), die Friedel-Crafts'sche Reaktion [6]), die Azokupplung [7]) und die Nitrosierung [8]), d. h. für die Einwirkung von Cl-Cl, Br-Br, J-J, O_2N-ONO_2, O_2N-$C(NO_2)_3$, ON-Cl, CH_3J, R-CO-Cl, Pikrylchlorid und Diazoniumsalzen festzustellen.

Die nähere Untersuchung über den Mechanismus der Sulfonierung stand noch aus. Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, diese Lücke auszufüllen; und dies war um so notwendiger, da gerade die Bildung von Sulfosäuren mit Schwefelsäure oder Oleum ein Hauptcharakteristikum für den aromatischen Charakter einer Verbindung ist. —

Beim Behandeln aliphatischer und aromatischer Verbindungen mit denselben Sulfonierungsagenzien gelangt man zu voneinander durchaus verschiedenen Körperklassen.

Während in der aliphatischen Reihe bei den Paraffinen mit Schwefelsäure und Oleum nur in sehr wenigen, besonders gelagerten Fällen eine Reaktion beobachtet werden konnte [9]), und Sulfosäuren im allgemeinen nur durch die Einwirkung von Alkali- oder Silbersulfit und Halogenalkyl über das Alkali- bzw. Silbersalz der Alkylsulfosäure zugänglich sind, verhalten sich die Olefine mit den aromatischen Verbindungen insofern im Prinzip gleichartig, als bei beiden mit Oleum Sulfonierungsprodukte entstehen, deren Bildungsweisen auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden können.

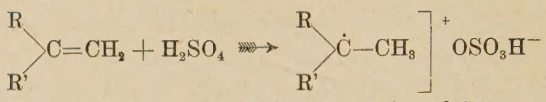
Äthylen reagiert mit Schwefelsäure in zwei Richtungen. Bei Anwendung konz. Schwefelsäure und Temperaturen bis 50° wird die Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure addiert:

$$CH_2=CH_2+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H.$$

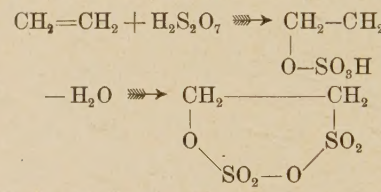
Dieser Reaktion entspricht bei den einseitig positivierten Äthylenen die Bildung der Methylcarbeniumbisulfate:

---

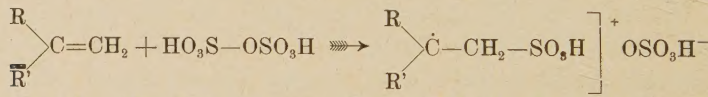
4) P. Pfeiffer und R. Wizinger, A. 461, 13 (1928).
5) J. Bulich, Diss. Bonn 1934.
6) M. Coenen, Diss. Bonn 1935.
7) B. Cyriax, Diss. Bonn 1936.
8) K. Messner, Diss. Bonn 1936.
9) R. A. Worstall, Am. 20, 664 (1898).



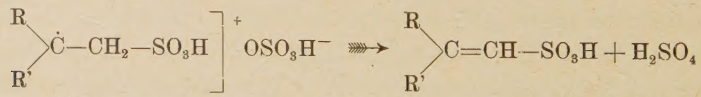
Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, d. h. von $H_2S_2O_7$ erhält man Äthionsäure, die bei Anwesenheit von überschüssigem SO_3 in Carbylsulfat übergeht: [10])



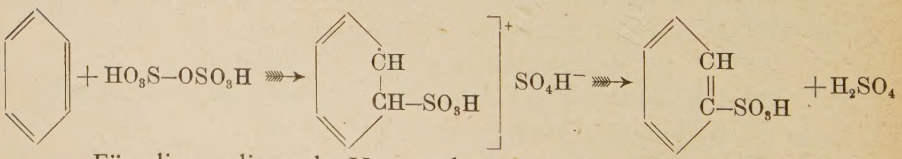
Nach diesem Befund steht zu erwarten, daß die einseitig positivierten Äthylene mit Oleum Additionsprodukte ergeben, welche sich von der Äthionsäure dadurch unterscheiden, daß sie ionisiert sind:



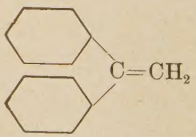
Bei schwacher Positivierung würde ein solches Produkt unter Abspaltung von HX, d. h. hier von H_2SO_4, in das Substitutionsprodukt, die Sulfosäure übergehen:



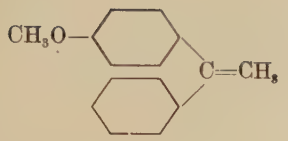
Für die Sulfonierung des Benzols wäre entsprechend folgendes Reaktionsbild vorauszusetzen:

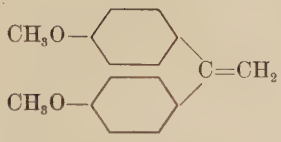


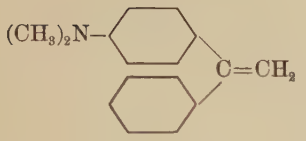
Für die vorliegende Untersuchung wurden folgende Äthylene herangezogen:

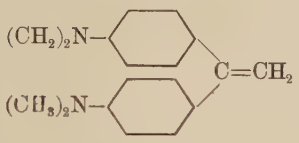


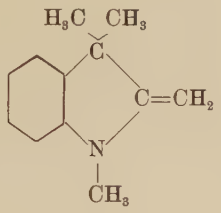
10) A. Michael und N. Weiner, C. 1936, II, 3655.





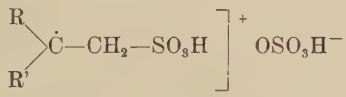




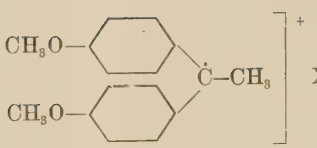


Sämtliche Äthylene lösen sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen. Daß die beobachteten Halochromieerscheinungen auf diese Methylcarbeniumsalze zurückzuführen sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß beim Eingießen in Eiswasser bzw. bei den stärker positivierten Äthylenen nach der Neutralisation die Äthylene wieder ausfallen.

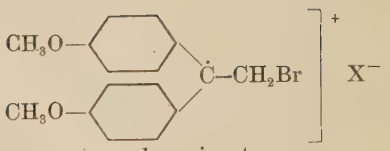
Wie die folgende kleine Übersicht zeigt, sind die Halochromieerscheinungen mit Oleum z. T. deutlich verschieden. Werden die Lösungen in Oleum nach längerem Stehen in Wasser gegossen bzw. neutralisiert, scheidet sich nichts mehr aus; es hat also Sulfonierung stattgefunden. Die Halochromieerscheinungen dürften demnach durch die ionoiden Zwischenprodukte



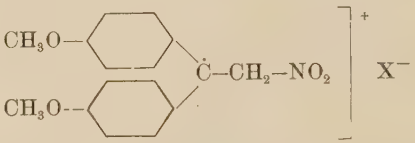
bedingt sein. Daß diese tieferfarbig sind als die unsubstituierten Methylcarbeniumsalze, steht in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen an den Zwischenprodukten der Bromierung und Nitrierung:



orange



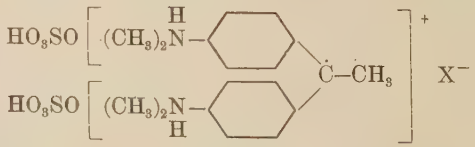
karminrot



violettblau

	Halochromie mit	
	H_2SO_4 (96 %ig)	Oleum (ca. 20 %ig)
Diphenyläthylen	gelb	gelb
Anisylphenyläthylen	gelborange	orange
Dianisyläthylen	rotorange	rot
Dimethylaminodiphenyläthylen	gelb	gelb
Tetramethyldiaminodiphenyläthylen	gelb	orange
Fischer-Base	blaßgelb	blaßgelb

Daß trotz stärkerer Positivierung beim Dimethylaminodiphenyl- und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen gegenüber den drei erstgenannten keine bathochrome Wirkung mehr auftritt, wird durch die Ammoniumsalzbildung an den Dimethylaminogruppen erklärt. Durch ionoid-nichtionoide Addition wird der Stickstoff koordinativ gesättigt und die positivierende und farbvertiefende Wirkung des Auxochroms gelöscht:



In stark saurer Lösung ist also das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in der Stärke der Positivierung dem Diphenyläthylen gleichzusetzen. Es zeigt die gleiche Halochromie. Daß das Carbeniumsalz der Fischer-Base trotz stärkster Positivierung kaum gefärbt ist,

stimmt mit der Beobachtung überein, daß Auxochrome, die direkt mit dem koordinativ ungesättigten Zentralatom verbunden sind, auf die Farbe keinen Einfluß ausüben. [11])

Diese kleine Reihe von Beobachtungen ließ erwarten, daß es möglich sein dürfte, mit Oleum unter geeigneten Bedingungen die in β-Stellung sulfonierten Äthylene zu fassen.

Wie bei keiner anderen Substitutionsreaktion sind bei der Sulfonierung Konzentration der angewandten Schwefelsäure, Mengenverhältnisse, Temperatur und Dauer des Erhitzens von Einfluß auf die Ausbeute der verschiedenen Substitutionsprodukte. Zahlreiche Reihenversuche ergaben, daß bei Anwendung eines ca. 12—15%igen Oleums im 10- bis 20fachen molaren Verhältnis zum Äthylen bei Anfangstemperaturen von ca. 50° mit nachträglichem Erhitzen auf 80-120° eine quantitative, harzfreie Umsetzung erzielt wird. Oleum eines geringeren SO_3-Gehaltes hatte bei den angegebenen Temperaturen nur unvollständige Umsetzung zur Folge. Temperaturen oberhalb 150° bewirkten aber schon merkbare Verkohlung. Diphenyl-, Anisylphenyl- und Dianisyläthylen zeigten sich bei Temperaturen bis 50° sogar gegen 60%iges Oleum durchaus beständig. Von der Verwendung eines derart hohen SO_3-Gehaltes wurde jedoch abgesehen, da hier die Gefahr des raschen Eintritts mehrerer Sulfogruppen vorlag. Zur Klärung des Mechanismus der Sulfonierung war es nötig, möglichst auch Monosulfosäuren zu fassen und die Reihenfolge des Eintritts mehrerer Sulfogruppen festzulegen.

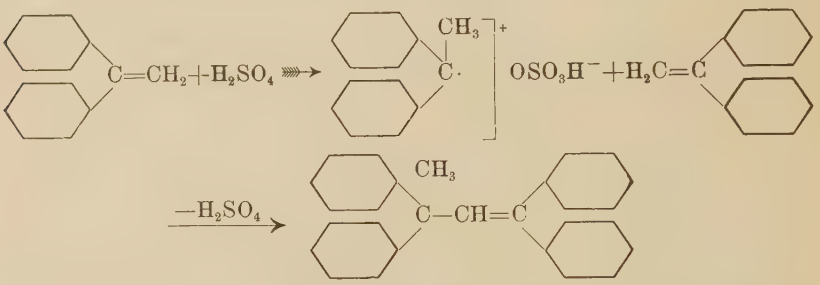
Da außer beim Dimethylaminodiphenyl- und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen die freien Sulfosäuren nicht kristallisierten, wurde versucht, durch Aussalzen mit NaCl, CH_3COONa, KCl oder NH_4Cl zu Na-, K-, oder Ammoniumsalzen zu gelangen. Aber auch diese Salze zeigten sich durchweg sehr hygroskopisch und für die Analyse unbrauchbar. Es wurde daher allgemein der übliche technische Weg der Isolierung der Ba-Sulfonate durch Neutralisation mit $BaCO_3$ und Absaugen in der Hitze vom $BaSO_4$ mit gutem Erfolg eingeschlagen.

Bei der Einwirkung von 10%igem Oleum auf Diphenyläthylen

---

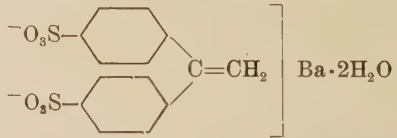
11) R. Wizinger: Organische Farbstoffe, Bonn 1933.

wurden neben einem Sulfonierungsprodukt größere Mengen eines Dimerisationsproduktes erhalten, das M. Coenen [12]) schon bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Diphenyläthylen in CS_2 beobachtet hatte. Analog der bereits bekannten Dimerisation beim Isobutylen mit Schwefelsäure [13]) kann auch hier folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden:

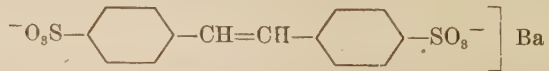


Der Körper besitzt gute Kristallisationsfähigkeit. Er ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; mit konz. Schwefelsäure zeigt er gelbe Halochromie.

Steigerung des SO_3-Gehaltes verhindert die Bildung des Dimerisationsproduktes zwar nicht völlig, jedoch gelingt eine weitgehende Zurückdrängung zugunsten einer Disulfosäure, deren Ba-Salz in guter Ausbeute erhalten wurde. Es besitzt die Zusammensetzung:



Das Salz ist mit dem von H. Limpricht und H. Schwanert [14]) dargestellten analogen Ba-Salz einer Stilbendisulfosäure

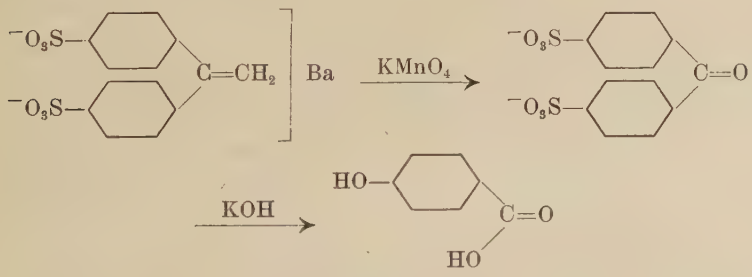


isomer und ist ihm in vieler Hinsicht auffallend ähnlich. Beide Ba-Salze sind in Wasser leicht löslich und kristallisieren nur schwierig aus den hochkonzentrierten Lösungen. Die Alkalisalze sind stark

12) Diss. Bonn 1935, S. 74, daselbst Angabe weiteren Schrifttums.
13) A. Butlerow, A. 189, 44 (1877).
14) A. 145, 335 (1868).

hygroskopisch; die aus den Salzen beider Säuren mit Schwefelsäure abgeschiedenen freien Sulfosäuren kristallisieren nicht, sondern trocknen zu einem braunen Sirup ein; beide Ba-Salze geben mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge. Das Ba-Salz der Stilbendisulfosäure war nach dem Fällen mit Alkohol gelb gefärbt und entfärbte sich beim Behandeln mit Tierkohle nicht. Das rohe, ebenfalls gelb gefärbte Salz des Diphenyläthylens konnte auch nicht mit gewöhnlicher Tierkohle, dagegen aber mit Carboraffin (I. G. Farbenindustrie) gefärbt werden.

Deuteten schon diese Analogien auf eine Kernsulfonierung hin, so konnte durch den oxydativen Abbau die Konstitution geklärt und damit bewiesen werden, daß eine Sulfonierung in der Seitenkette nicht stattgefunden hatte. Das Na-Salz entfärbt sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung rasch, ein Zeichen, daß die ungesättigte Seitenkette aboxydiert wird. Die Oxydationsflüssigkeit enthält jedoch keine SO_4-Jonen, was der Fall sein müßte, wenn sich die Sulfogruppe in der Seitenkette befunden hätte. Der Eindampfrückstand liefert bei der Kalischmelze reine p-Oxybenzoesäure vom Spm. 213°; er muß also Benzophenondisulfosäure enthalten haben:

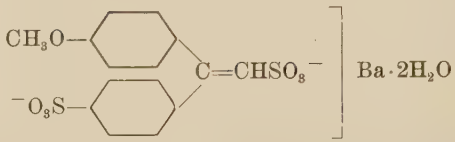


Dieser Befund steht im Einklang mit der von W. Städel[15]) durchgeführten Kalischmelze eines doppeltsulfonierten Benzophenons.

Bei der Sulfonierung des Anisylphenyläthylens wurde die Bildung eines Dimerisationsproduktes nicht beobachtet. Unter den gleichen, schon beim Diphenyläthylen angewandten Versuchsbedingungen wurde das Ba-Salz einer Disulfosäure gefaßt, das sich in der

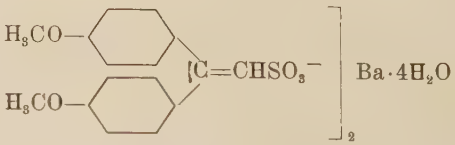
15) A. 194, 314 (1878).

Konstitution von dem des Diphenyläthylens wesentlich unterscheidet:



Während die Stellung einer Sulfogruppe in der Seitenkette auf Grund des oxydativen Abbaus — nach der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung konnte mit $BaCl_2$ im salzsauren Filtrat die einer Sulfogruppe äquivalente Menge $BaSO_4$ zur Wägung gebracht werden — als erwiesen gelten muß, sei die Stellung der zweiten Sulfogruppe unter Vorbehalt angegeben. Gewisse Anzeichen, wie die erschwerte Kernsulfonierung beim Dianisyläthylen deuten auf eine Substitution im freien Phenylrest, jedoch konnte in diesem Falle p-Oxybenzoesäure bei der Kalischmelze nicht isoliert werden. Das Ba-Salz der Disulfosäure kristallisiert mit zwei Mol Wasser; das Na-Salz erweist sich als sehr hygroskopisch; die freie Säure kristallisiert nicht und konnte nur in Form eines bräunlichen Sirups dargestellt werden. Die Verbindung zeigt mit konz. Schwefelsäure orangefarbene Halochromie.

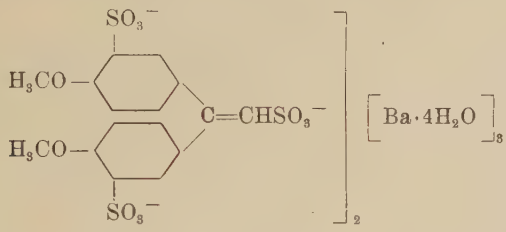
Recht interessant verläuft die Sulfonierung des Diansyläthylens. Unter gleichen Bedingungen wie beim Diphenyl- und Anisylphenyläthylen wurde ein gut kristallisierendes farbloses Ba-Salz einer Monosulfosäure isoliert:



Die Sulfonierung kann nur in der Seitenkette stattgefunden haben. Einerseits wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung die Abspaltung der Sulfogruppe quantitativ festgestellt; andrerseits ergab die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig eine fast 100%ige Bildung des Dianisylketons (durch Mischschmelzpunkt identifiziert).

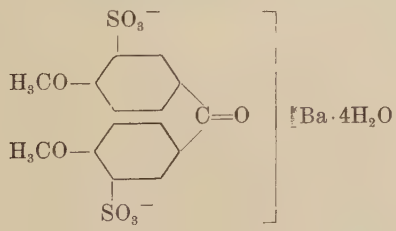
Die Mutterlauge des Ba-Sulfonates besteht wahrscheinlich —

die Analysendaten der zur Trockene eingedampften Lösung und ein in geringer Menge daraus mit Alkohol isoliertes Ba-Salz einer Disulfosäure deuten darauf hin — aus einem Gemisch von di- und trisubstituiertem Produkt. Um zu einem einheitlichen Körper zu kommen, wurde das Salzgemisch einer nochmaligen Sulfonierung mit 20%igem Oleum bei Temperaturen um 100° unterworfen. Es gelang auf diesem Wege, ein gelb gefärbtes Ba-Salz zu fassen, dessen Analysendaten auf drei Sulfogruppen stimmen:



Da es theoretisch nicht ausgeschlossen erschien, daß durch hochprozentiges Oleum wie durch Jodwasserstoffsäure das Äthylen entmethyliert worden wäre, wurde zur Kontrolle mit dem Salz eine Methoxylbestimmung nach A. Kirpel und T. Bühn (vergl. S. 40) durchgeführt. Die Bestimmung zeigte jedoch, daß eine Entmethylierung nicht stattgefunden hatte.

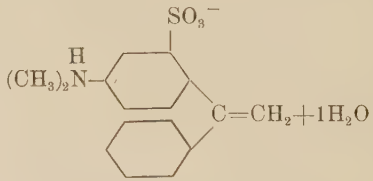
Die Substitution in der Äthylengruppe ist experimentell bewiesen. Bei der Oxydation des Na-Salzes mit $KMnO_4$ wurde die Abtrennung einer Sulfogruppe quantitativ nachgewiesen (als $BaSO_4$). Ferner gelang die Isolierung des entsprechenden Ketons:



Die Stellung der beiden restlichen Sulfogruppen, wie sie in der Formel angegeben ist, wurde nicht bewiesen. Es ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß Sulfonierung in o-Stellung zur

Methoxygruppe in beiden Kernen stattgefunden hat. W. B. Shober[16]) hat festgestellt, daß bei der Sulfonierung von Anisol mit Oleum von geringem SO_3-Gehalt unter 120° neben p- auch o-Produkt entsteht, während oberhalb 120° ausschließlich p-Anisolsulfosäure gebildet wird. Im vorliegenden Falle dirigieren jedoch die beiden funktionellen Gruppen, die Methoxy- wie auch die Sulfogruppe in der Seitenkette eindeutig in die 3-Stellung. Der Einfluß der Sulfogruppe ist allerdings gegenüber der Methoxygruppe durch die dazwischenliegende Vinylengruppe nur schwach.

Bei der Sulfonierung des Dimethylaminodiphenyläthylens mit ca. 12%igem Oleum und etwa zehnfach molarem Säureüberschuß konnte eine freie Sulfosäure erhalten werden. Die Säure kristallisiert nicht aus stark saurer Lösung, doch kann sie nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure mit $BaCO_3$ in Form kleiner gelber Kriställchen vom Smp. 89—90° isoliert werden:



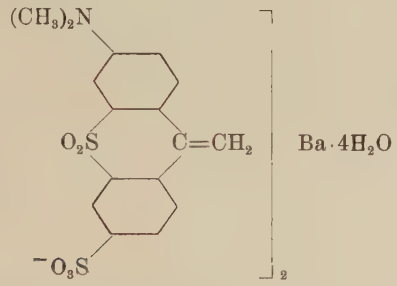
Die Bildung einer freien Säure im Gegensatz zum Diphenyl-, Anisylphenyl- und Dianisyläthylen überrascht hier nicht. Im Gegensatz zur Benzolsulfosäure ist auch die Sulfanilsäure leicht in kristallisierter Form zu erhalten, weil die Sulfogruppe mit der Aminogruppe ein inneres Salz von betainartigem Charakter bildet. Ganz analog ergibt auch hier die Sulfogruppe mit der Dimethylaminogruppe ein inneres Ammoniumsalz.

Eine Sulfonierung in der Seitenkette hat nicht stattgefunden. Nach vorsichtiger Oxydation in sodaalkalischer $KMnO_4$-Lösung können nämlich SO_4-Jonen nicht nachgewiesen werden. Mit einigem Vorbehalt wird deshalb dieser Sulfosäure die obige Konstitution zugeschrieben. Die o-Stellung der Sulfogruppe zur Äthylengruppe ist nicht erwiesen, jedoch ist wahrscheinlich durch die bekannte Ausschaltung des Auxochroms in stark schwefelsaurer Lösung der diri-

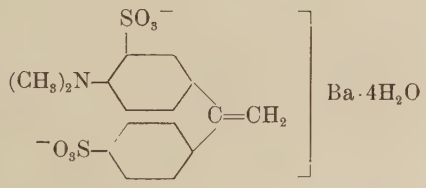
16) Am. 18, 859 (1896).

gierende Einfluß der Äthylengruppe hier ausschlaggebend. Auch die später beschriebene Sulfonbildung in dieser Körperklasse deutet auf die angenommene Konstitution hin.

Während die Bildung der Monosulfosäure nur in untergeordnetem Maße beobachtet werden konnte, war in guter Ausbeute ein Salzgemisch zweier Ba-Salze erhältlich, das sich nach zeitraubender Aufarbeitung (Näheres im experimentellen Teil) in ein Ba-Monosulfonat eines Sulfons:

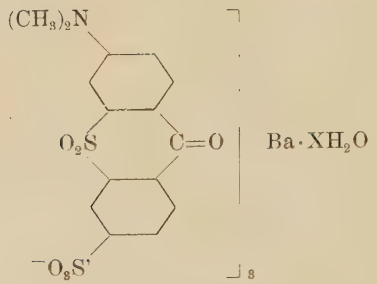


und in ein Ba-Salz einer Disulfosäure zerlegen ließ:

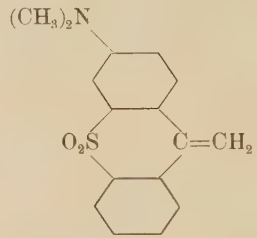


Da durch Oxydation bei beiden Salzen keine SO_4-Jonen gebildet wurden, ist erwiesen, daß in der Äthylengruppe eine Substitution nicht stattgefunden hat. Die in den Formeln angegebene Stellung der im Kern befindlichen Sulfogruppen sei jedoch unter ausdrücklichem Vorbehalt angegeben.

Aus dem Na-Monosulfonat konnte durch oxydativen Abbau nach Zusatz von $BaCl_2$ ein schwerlösliches gelbes Ba-Salz isoliert werden. Gemäß der Analyse liegt das entsprechende Keton des Sulfons vor:



Als letztes Sulfonierungsprodukt des Dimethylaminodiphenyläthylens konnte aus dem von der Neutralisation herrührenden $BaSO_4$-Rückstand ein wasserunlösliches Sulfon in gut ausgebildeten grüngelben prismatischen Nadeln vom Smp. 178° isoliert werden:



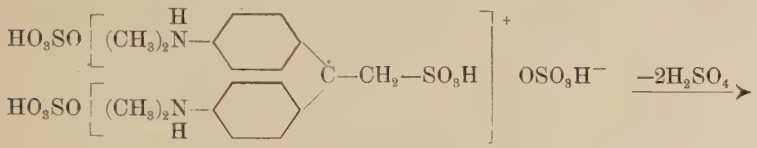
Die Bildung von Sulfonen neben reinen Sulfonsäuren überrascht in dieser Körperklasse nicht. In der Reihe des Diphenylmethans ist die Sulfonbildung bei der Sulfonierung schon beobachtet worden. In einem Patent der Höchster Farbwerke ist das Sulfon des Tretamethyldiaminodiphenylmethans beschrieben [17]). Es entsteht mit 20%igem Oleum bei 150°. Über dieses Sulfon gelang F. Sachs [18]) durch Kondensation mit Nitrosodimethylanilin die Darstellung des Sulfons des Michler'schen Ketons. Die hier beschriebenen Verbindungen besitzen mit den von uns dargestellten Sulfonierungsprodukten des Dimethylaminodiphenyläthylens in Farbe, Kristallisation und Löslichkeitsverhältnissen weitgehend analoge Eigenschaften.

Die weitere Untersuchung dieser sehr interessanten Körperklasse soll jedoch einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

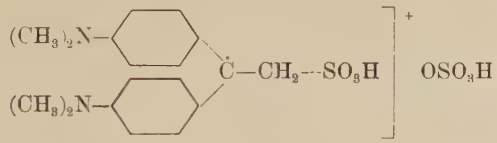
Tretamethyldiaminodiphenyläthylen ist bereits so stark positi-

17) Erdl. II, 59. DRP 54621.
18) B. 33,965 (1900).

viert, daß schon eine bemerkenswerte Beständigkeit des salzartigen ionoiden Zwischenproduktes eintritt. Beim Eingießen der klaren Sulfonierungsmischung, — durch die erwähnte Auslöschung der Dimethylamino-Auxochrome nur gelb gefärbt — in Eiswasser tritt intensive Grünfärbung ein:

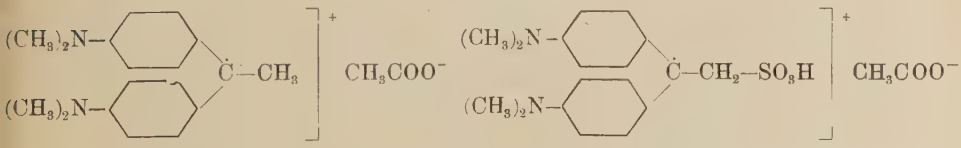


gelb



grün

Die Färbung ist in schwach saurer Lösung haltbar. Das Farbsalz kristallisiert nicht daraus. Erst auf Zusatz von $BaCO_3$ geht die Farbe kurz vor Erreichung des Neutralpunktes über blau nach farblos zurück. Das nach dem Abscheiden des gebildeten $BaSO_4$ aus dem Filtrat kristallisierende farblose Salz färbt sich schon nach kurzem Liegen an der Luft durch geringe Säurespuren wieder blaugrün an. In Eisessig löst sich das Salz mit intensiv grünstichig blauer Farbe, die sich von der rotstichig blauen Halochromieerscheinung des freien Äthylens mit Eisessig deutlich unterscheidet:



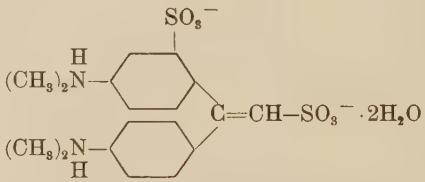
rotstichig blau

grünstichig blau

Die Konstitution des Ba-Monosulfonates des Tretamethyldiaminodiphenyläthylens gilt durch den oxydativen Abbau als geklärt. Durch Oxydation in sodaalkalischer Lösung mit $KMnO_4$ konnte sowohl die Sulfogruppe quantitativ abgespalten und als $BaSO_4$ zur Wägung gebracht werden, als auch Michler'sches Keton durch Schmelzpunkt

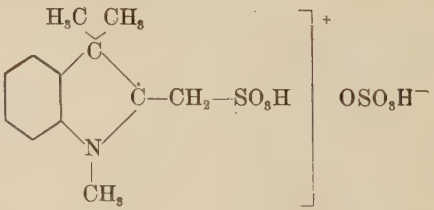
und Mischschmelzpunkt einwandfrei nachgewiesen werden. Die Substitution am β-C-Atom ist damit als erwiesen anzusehen.

Bei dem Versuch, höher sulfonierte Produkte dieses Äthylens zu fassen, zeigte sich, daß eine längere Einwirkungszeit des 15%igen Oleums besser zum Ziele führte als eine Steigerung des SO_3-Gehaltes der Schwefelsäure. Nach etwa achttägigem Stehen der Lösung wurde auf Eis gegossen. Nach wochenlangem Stehen schieden sich dann aus dieser verdünnten Schwefelsäure gut ausgebildete orangefarbene Kristalle ab:

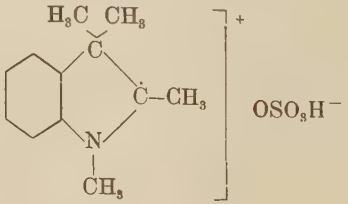


Während die Substitution in der Seitenkette durch den oxydativen Abbau als gesichert gilt, sei die Stellung der zweiten Sulfogruppe im Kern unter Vorbehalt angegeben.

In der Fischer-Base ist die Positivierung so stark, daß das Zwischenprodukt, das Sulfosäuremethylencarbeniumbisulfat:



an sich beständig sein dürfte. Das Äthylen löst sich, wie bereits erwähnt, in Schwefelsäure und auch in Oleum mit schwachgelber Farbe. Bei der Neutralisation des Sulfonierungsgemisches mit $BaCO_3$ findet quantitative Rückbildung der Base statt. Die Schwefelsäure gibt also lediglich das Methylcarbeniumbisulfat:



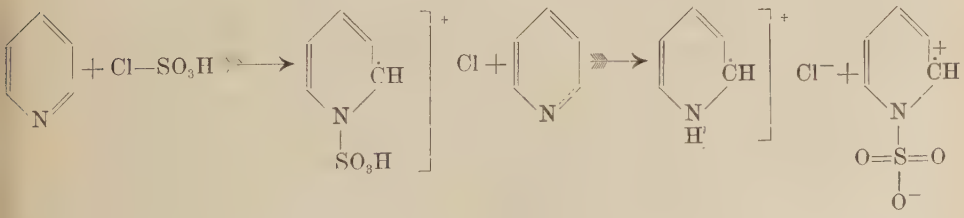
Dieses ist, zumal bei Gegenwart überschüssiger Säure durchaus beständig, so daß kein freies Äthylen mehr vorhanden ist, an welches sich $HO_3S\text{-}OSO_3H$ in der besprochenen Weise anlagern können.

Zusammenfassend kann gesagt werden: bei der Sulfonierung der Äthylene mit Oleum fand außer beim Diphenyl-, dem Dimethylaminodiphenyläthylen und der Fischer-Base eine Substitution in der Seitenkette statt.

Die Beobachtungen an der Fischer-Base zeigen deutlich, daß die Methylcarbeniumsalzbildung den Substitutionsvorgang erschwert. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch bei den anderen Äthylenen die Sulfonierung leichter gelingen dürfte unter Bedingungen, bei denen eine Methylcarbeniumsalzbildung ausgeschlossen ist. Insbesondere wäre bei Auffindung solcher Bedingungen Aussicht vorhanden, auch beim Diphenyläthylen und bei der Fischer-Base die Sulfonierung am β-C-Atom durchführen zu können. Die Bromierung des Diphenyläthylens gelingt bekanntlich sehr glatt.

Die gesuchten Bedingungen wären erfüllt, wenn es gelänge, ein Sulfonierungsmittel zu finden, mit dem in neutraler oder alkalischer Lösung gearbeitet werden könnte. Hierzu erschien das Additionsprodukt von SO_3 an Pyridin, die sogenannte N-Pyridinsulfosäure geeignet.

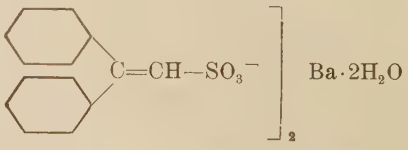
Es ist das Verdienst P. Baumgartens[19]), den Vorgang der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure bei Gegenwart von Pyridin, der bei der technischen Darstellung der Indigosole zu ungeahnter Bedeutung gelangt ist, weitgehend aufgeklärt zu haben. Als das die Reaktion vermittelnde Produkt erkannte er die N-Pyridinsulfosäure. Diese entsteht unmittelbar aus Pyridin und SO_3, oder bequemer aus Pyridin und Chlorsulfonsäure:



19) B. 59,1166 und 1976 (1926). — B. 64,1502 (1931).

Chlorsulfonsäure bei Gegenwart von Pyridin hat bereits früher [20]) zur Anlagerung von SO_3 gedient, ohne daß die intermediäre Bildung und die besonderen Vorzüge der N-Pyridinsulfosäure erkannt worden wäre. Es wurden vor uns vor allem aus Phenolen und Aminen saure Schwefelsäurephenylester und N-Sulfosäuren dargestellt. Das Pyridin erfüllt hier die doppelte Aufgabe der Bindung der entstehenden Salzsäure und der Übertragung des SO_3 auf die betreffende Substanz. P. Baumgarten berichtet, daß sich die N-Pyridinsulfosäure als nie versagendes Sulfonierungsmittel erwiesen habe und mit ihr theoretisch sämtliche organischen Verbindungen zu sulfonieren wären, die auch auf anderem Wege sulfonierte Produkte ergäben. Es wurde deshalb nun versucht, auch unsere Äthylene in der Seitenkette mit der N-Pyridinsulfosäure zu sulfonieren.

Unter Feuchtigkeitsabschluß und damit unter Vermeidung der Carbeniumsalzbildung wurde Diphenyläthylen und N-Pyridinsulfosäure in molarem Verhältnis bei 120° solange zusammengeschmolzen bis das Pyridin abdestilliert und durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar war. Die erhaltene Säure wurde mit $BaCO_3$ neutralisiert und das Ba-Sulfonat des Diphenyläthylens isoliert. Der oxydative Abbau beweist eindeutig, daß Substitution bzw. SO_3-Addition in der Seitenkette stattgefunden hat:

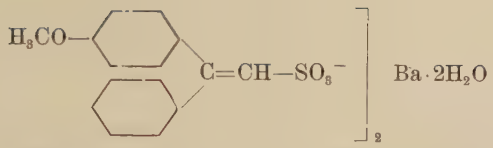


Gleichzeitig kann damit als erwiesen angesehen werden, daß bei Ausschaltung der Möglichkeit der Carbeniumsalzbildung das β-C-Atom reaktionsfähiger ist als die C-Atome der Benzolringe, so daß hier Addition von SO_3 am β-C-Atom unter Bildung einer Äthylensulfosäure erfolgt.

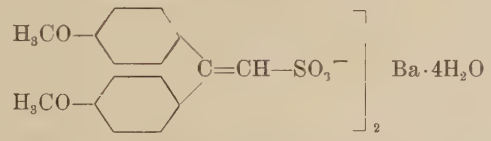
Unter den gleichen Bedingungen konnte das Ba-Salz des in der Seitenkette sulfonierten Anisylphenyläthylens dargestellt werden:

---

20) J. Wagner, B. 19,1157 (1886).

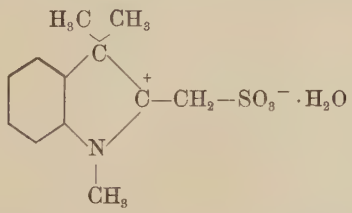


Ebenfalls gelang es auf demselben Wege, Dianisyläthylen zu sulfonieren und damit das gleiche Ba-Monosulfonat zu fassen, das schon mit Oleum erhalten worden war. Die Identität beider Verbindungen war durch den oxydativen Abbau klar zu erkennen:



Beim Dimethylaminodiphenyl- und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen, die beim Zusammenschmelzen mit N-Pyridinsulfosäure um 120° teilweise Verharzung und Verkohlung zeigten, wurden durch Erhitzen in nitrobenzolischer Lösung geringe Mengen farbloser Kristalle bzw. beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen außerdem ein intensiv grünes Produkt beobachtet. Eine genaue Charakterisierung gelang wegen Substanzmangels bisher nicht. P. Baumgarten hat gezeigt, daß auch Dimethylanilin am Stickstoff SO_3 zu addieren vermag, und es ist sehr gut möglich, daß bei diesen beiden Äthylenen die Anlagerung von SO_3 an die Dimethylaminogruppe störend gewirkt hat.

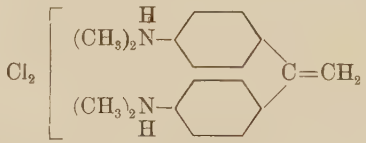
Aus Fischer-Base und N-Pyridinsulfosäure in nitrobenzolischer Lösung wurde eine Sulfosäure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Aufnahme eines Mols Wasser farblose Nädelchen vom Smp. 206° bildet. Es darf ihr wohl die Konstitution eines inneren Carbeniumsulfonats zugeschrieben werden:



Die Säure bildet mit $BaCl_2$ einen schwer löslichen Niederschlag. Die

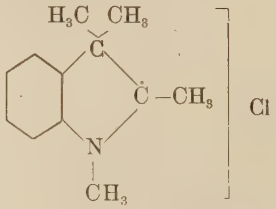
freie Säure hält sich an der Luft mehrere Tage, zerfällt aber beim Kochen mit Sodalösung schnell. Es tritt der typische Geruch nach der freien Base ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure sind SO_4-Jonen nachzuweisen. —

Zum Schluß wurden die Äthylene mit Toluolsulfochlorid umgesetzt. Die Komponenten wurden in benzolischer Lösung zusammengebracht und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Eine Umsetzung konnte nur beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und bei der Fischer-Base beobachtet werden. Es erwies sich bald, daß der Mechanismus der Reaktionen analog dem von M. Coenen[21]) am Pikrylchlorid und Dinitrochlorbenzol beobachteten verlief. Beim Abkühlen der benzolischen Lösungen fielen die Chlorhydrate aus:



Das doppelte Chlorhydrat des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens erwies sich als identisch mit dem von H. Debrüs[22]) erhaltenen Produkt. Es ist ein farbloses Salz vom Smp. 207—208°.

Das Chlorid der Fischer-Base

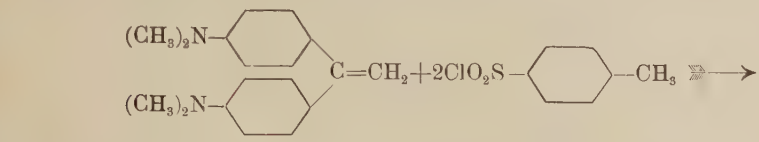


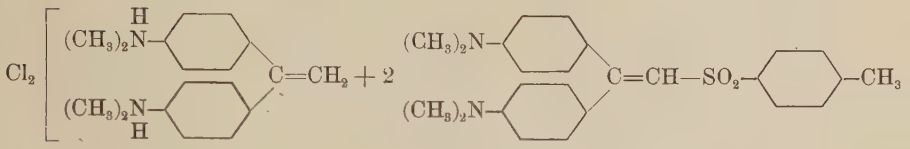
wurde durch langwierige Reinigung mit Äther und Aceton als farbloses Salz vom Smp. 223° isoliert. Es ist identisch mit dem aus Fischer-Base und Salzsäure dargestellten Präparat.

Neben der Abscheidung dieser farblosen Chlorhydrate wurden beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen eine intensiv grüne, bei der Fischer-Base eine intensiv violettrote benzolische Lösung erhal-

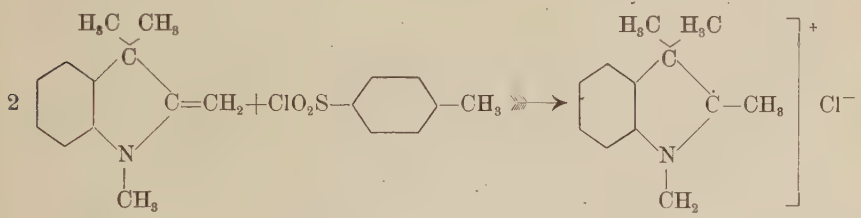
21) Diss. Bonn 1935.
22) Privatmitteilung.

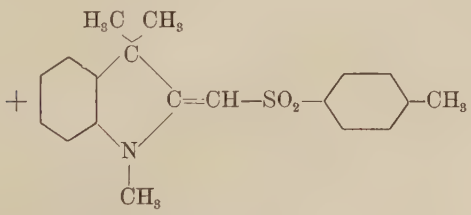
ten. Es gelang bisher nicht, die farbigen Verbindungen in kristalliner Form zu fassen. Nach dem Mechanismus:





und:





liegen hier vermutlich Sulfone vor. Die Bearbeitung der Vorversuche über diese Äthylensulfone bleibt mit den bereits auf S. 19—20 beschriebenen ringgeschlossenen Sulfonen einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Experimenteller Teil

A. Ausgangsmaterialien.

1. Diphenyläthylen.

Das Äthylen wurde nach einer kombinierten Methode von A. Klages (B.35,2646 [1902]) und A. Kauffmann (Ph.Ch. 55,556 [1906]) dargestellt. (Vergl. Diss. Coenen, Bonn.) Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Vorschriften in der Literatur bietet diese Methode den Vorzug, das Äthylen bequem in größeren Mengen mit gleichbleibenden Ausbeuten (ca. 80% d. Th.) darzustellen.

Zu einer Grignardlösung aus 157 g Brombenzol und 25 g Magnesiumspänen in 400 ccm Äther läßt man eine Mischung von 120 g Acetophenon und 100 ccm Äther zufließen. Nach beendeter Reaktion wird noch zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt über Nacht stehen und zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis. Die ätherische Schicht wird nach dem Absitzen im Scheidetrichter abgeschieden, über $CaCl_2$ getrocknet und während einer Stunde HCl-Gas eingeleitet. Dabei scheidet sich am Boden des Gefäßes eine hochprozentige wässrige Salzsäure ab. Man gibt Wasser hinzu, trennt die ätherische Schicht ab und wäscht sie mit Sodalösung neutral. Nach dem Trocknen des Äthers über $CaCl_2$ dampft man ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei 162°/15 mm geht farbloses reines Diphenyläthylen über, das, luftdicht verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt, sich monatelang ohne Zersetzung hält. Dem direkten Licht ausgesetzt, nimmt das Äthylen schon bald eine schwach gelbe Farbe an.

Ausbeute: 140 g = 78% d. Th.

2. Anisylphenyläthylen.

Anisylphenyläthylen wurde nach einer abgeänderten Methode von S. Skraup und L. Freundlich (A. 431,255 [1923]) aus p-Methoxyacetophenon und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Das Acetylanisol wurde nach einer Vorschrift von F. Straus (A. 347,139 Anm. [1910]) erhalten.

p-Methoxyacetophenon: 100 g Aluminiumchlorid werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 125 g Schwefelkohlenstoff überschichtet und unter Eiskühlung mit 59 g Acetylchlorid versetzt. Ist die sofort einsetzende Reaktion zu Ende, läßt man 43 g Anisol so zutropfen, daß die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Man läßt unter öfterem Schütteln eine Stunde stehen, erwärmt noch 10 Min. auf 40° und gießt die obere Schicht ab. Die tiefviolette untere Schicht wird mit Eis zersetzt und das entstehende Öl sofort mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung phenolartiger Nebenprodukte wird die Ätherlösung mit Natronlauge gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Schwertkolben der Vakuumdestillation unterworfen. Der bei 165—170°/25 mm übergehende Anteil ist fast reines Keton und erstarrt beim Erkalten. Aus Methanol umkristallisiert: Smp. 36°. Von der Reinheit dieses Acethylanisols hängt weitgehend die Ausbeute des Äthylens ab.

Anisylphenyläthylen: Man löst das erhaltene Acethylanisol (37 g = 63% d. Th. bez. auf Anisol) in 50 ccm Benzol und läßt es zu einer Grignardlösung von 39 g Brombenzol und 7 g Magnesiumspänen in 100 ccm Äther zutropfen. Nach beendeter Reaktion erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad und läßt über Nacht stehen. Es wird mit Eis zersetzt, die abgeschiedene Äther-Benzolschicht über $CaCl_2$ getrocknet und eine Stunde lang ein trockener HCl-Strom durchgeleitet. Man unterschichtet mit Wasser, trennt die Ätherbenzolschicht ab und wäscht sie mit Sodalösung neutral. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wird eingedampft, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid erwärmt und mit Wasser verdünnt. Das sich abscheidende Äthylen wird aus abs. Alkohol umkristallisiert: farblose glänzende Blättchen vom Smp. 75°.

Ausbeute: 30 g = 60% d. Th.

3. Dianisyläthylen.

Das Äthylen wurde nach einer Methode von R. Wizinger und Corr (Diss. Bonn 1932) gewonnen.

Zu einer Lösung von 108 g Anisol und 76 g Chloracetal läßt man bei Temperaturen von —5° bis +2° die Mischung von 400 g

conc. Schwefelsäure in 400 g Eisessig unter mechanischem Rühren langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch drei Stunden turbiniert. Über Nacht entmischt sich die rosa gefärbte Emulsion im Scheidetrichter. Die obere Schicht wird abgetrennt, in Methanol gelöst und mit der Lösung von 120 g Ätzkali in 750 ccm Methanol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das sich abscheidende Äthylen wird nach dem Erkalten filtriert und aus Eisessig — farblos glänzende Blättchen — oder aus Tetrachlorkohlenstoff — gut ausgebildete Nädelchen — umkristallisiert. Smp. 143°.

Ausbeute: 84 g = 70% d. Th.

4. Dimethylaminodiphenyläthylen.

Dimethylaminobenzophenon wurde nach Friedländer I 45, DRP 41 751 gewonnen, daraus durch Grignardierung das Äthylen nach einer abgeänderten Methode von H. Fecht (B. 40,3902 [1907]).

Dimethylaminobenzophenon: 100 g Anilin werden in 300 ccm Benzol mit 140 g Benzoylchlorid unter guter Außenkühlung tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Sodalösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. 146 g (= 74% d. Th.) des erhaltenen, pulvertrockenen Benzanilids (Smp. 155°) werden in einem Kolben ohne Kühler mit 292 g Dimethylanilin und 146 g Phosphoroxychlorid unter stetem Rühren auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald die Temperatur durch Selbsterwärmung steigt, wird unterbrochen. Das Reaktionsgemisch soll 120° nicht übersteigen, muß aber diese Temperatur erreichen. Nach dem Abkühlen wird in 700 ccm 5%iger Salzsäure bei 50° gelöst und mit 5%iger Natronlauge bis zum auftretenden Geruch nach Dimethylanilin unter dauerndem Rühren versetzt. Dimethylaminobenzophenon scheidet sich in grünen Flocken ab. Es wird durch Umfällen aus verdünnter Salzsäure und Natronlauge gereinigt: Spm. 84°.

Dimethylaminodiphenyläthylen: Das erhaltene Keton (58 g = 35% d. Th.) läßt man in benzolischer Lösung zu einer Grignardlösung aus 100 g Methylbromid und 25 g Magnesiumspänen in 500 ccm Äther fließen. Nach einstündigem Erhitzen läßt man über Nacht stehen. Man zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Zwischen

Benzol- und Wasserschicht scheidet sich nach einiger Zeit das Chlorhydrat des Äthylens kristallin ab. Man trennt die Kristallschicht nach 24 Std. ab und erhitzt sie eine Stunde mit alkoholischem Kali unter Rückfluß. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das Äthylen in gelben Flocken ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und schließlich aus Aceton erhält man blaßgelbe Nädelchen vom Smp. 57°.

Ausbeute: 42 g = 73% d. Th. — Das Äthylen ist lichtempfindlich und nimmt an der Luft eine bräunlichrote Färbung an. Im Dunkeln luftdicht aufbewahrt hält es sich beliebig lange.

5. Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

Das Äthylen wurde nach einer Methode von M. Freund und F. Meyer (B. 39,1118 [1906]) dargestellt, die Methode aber insofern abgeändert, als zur Erzielung besserer Ausbeuten (ca. 80% d. Th.) in bezug auf das angewandte Keton der vierfache Überschuß an Grignardreagenz angewendet wurde. Außerdem wurde vom Grignardreagenz der Äther abgedampft und in benzolischer Lösung weitergearbeitet.

Von einer Grignardlösung aus 200 g Methylbromid und 50 g Magnesiumspänen in 600 ccm Äther wird der Äther vorsichtig abgedampft und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Hierzu wird eine Suspension von 140 g Michler'schem Keton in 600 ccm Benzol zugegeben. Man erhitzt zwei Stunden unter Rückfluß und läßt über Nacht stehen. Unter Kühlung wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die klare wässrige Schicht vom Benzol getrennt und mit verdünntem Ammoniak das Äthylen als grüne flockige Masse ausgefällt. Nach nochmaligem Umfällen aus Salzsäure-Ammoniak wird heiß in möglichst wenig Benzol gelöst und die gleiche Menge Methanol zugesetzt. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu feinen blaßgrünen verfilzten Nädelchen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Methanol unter Zusatz eines Tropfens Ammoniakes ist die Substanz farblos. Smp. 127°. Das Äthylen wird in dunkler Flasche luftdicht aufbewahrt.

Ausbeute: 111 g = 80% d. Th.

6. Fischer-Base (Trimethylmethylendihydroindol).

Das Äthylen wurde uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Direktor Dr. Wahl, I. G. Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

7. p-Toluolsulfochlorid.

Das technische, aus der Saccharin-Fabrikation abfallende, unangenehm stechend riechende Produkt ist stark mit Toluolsulfosäure und o-Toluolsulfochlorid verunreinigt. Zur Reinigung wird es zunächst auf Ton abgepreßt und so die Hauptmenge des öligen o-Toluolsulfochlorids entfernt. Durch mehrmaliges Lösen, Filtrieren und Umkristallisieren abwechselnd aus Benzol und Äther erhält man gut ausgebildete, farb- und geruchlose rhombische Tafeln vom Smp. 69°. Aus den technischen Produkten werden bisweilen nicht mehr als 20% erhalten.

8. N-Pyridinsulfosäure.

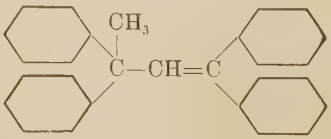
N-Pyridinsulfosäure wurde nach einer von P. Baumgarten (B. 59,1166 [1926]) angegebenen Methode dargestellt.

158 g (2 Mol) frisch destilliertes Pyridin werden in ca. 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Abschluß von Feuchtigkeit läßt man 116 g (1 Mol) Chlorsulfonsäure zutropfen. Um einen milden Ablauf der Reaktion zu gewährleisten, ist gute Kühlung durch ein Eis-Kochsalzgemisch unter Vermeidung höherer Temperaturen als $+7^0$ sowie innige Durchmischung der reagierenden Bestandteile erforderlich. Das sofort entstehende weiße kristalline Produkt wird durch Absaugen auf der Nutsche vom CCl_4 befreit, sorgfältig mit Eiswasser ausgewaschen und zur Entfernung des in äquivalenter Menge gebildeten Pyridinchlorhydrates mehrere Male dekantiert. Das so gewonnene Endprodukt läßt sich nicht umkristallisieren. Es wird im Exsiccator über Phosphorpentoxyd völlig getrocknet. An der Luft zersetzt sich die Substanz und zerfließt schnell.

B. Umsetzungen von einseitig positivierten Äthylenen mit Oleum

9. Diphenyläthylen und Oleum.

a) Dimerisationsprodukt:

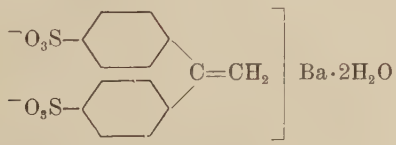


3,6 g (1/50 Mol) Diphenyläthylen werden bei Zimmertemperatur tropfenweise unter dauerndem Turbinieren zu ca. 10 g 10%igem Oleum (ca. 1/10 Mol) gegeben. Mit dem Zusatz einer neuen Menge wird immer so lange gewartet, bis der letzte Anteil, der zunächst als Öl mit dunkelgrüner Oberflächenfarbe auf der Schwefelsäure schwimmt, sich gelöst hat. Zur Vermeidung von Ausscheidungen harziger Bestandteile wird die Äthylenzugabe in der Weise geregelt, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe setzt man das Turbinieren noch 15 Min. fort und läßt die klare, gelb gefärbte Lösung 5 Tage in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit hat sich auf der Schwefelsäure eine schwach grüngelb gefärbte Kristallmasse abgeschieden, die, vorsichtig von der Säure abgehoben, mit heißem Wasser bis zur Farblosigkeit behandelt wird. Nach dem Trocknen auf Ton wird abwechselnd aus siedendem abs. Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält gut ausgebildete, farblose Kristalle vom Smp. 143°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem von Coenen (Diss. Bonn 1936) beschriebenen Produkt, dargestellt aus Diphenyläthylen und $AlCl_3$, zeigt keine Erniedrigung. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure zeigt sie gelbe Halochromie.

Analyse: 28,26 mg Subst. 96,62 mg CO_2 17,20 mg H_2O.

$(C_{14}H_{12})_2$:	Ber.	93,28% C	6,72% H
	Gef.	93,25% C	6,81% H

b) Ba-Salz der Disulfosäure:



Man läßt 3,6 g (1/50 Mol) Diphenyläthylen unter ständigem Turbinieren in ca. 20 g 12%iges Oleum (ca. 1/5 Mol) unter Eiskühlung eintropfen, so, daß die Bildung harziger Produkte vermieden wird. Nach erfolgter Zugabe wird noch 30 Min. unter Temperaturerhöhung auf 80° turbiniert. Nach dreitägigem Stehen im Trokkenschrank bei 60—70° wird von geringen Mengen des unter a) be-

schriebenen Dimerisationsproduktes abfiltriert und in ca. 500 ccm Eiswasser gegeben. Die klare Lösung wird in der Siedehitze mit einer Aufschlämmung von $BaCO_3$ in Wasser bis zur Neutralisation versetzt, kurz aufgekocht und heiß vom gebildeten $BaSO_4$ abgesaugt. Das gelb gefärbte Filtrat wird auf offener Flamme auf ca. 20 ccm eingeengt. Man läßt erkalten und filtriert von einem geringen farblosen Niederschlag ab. (Scharf getrocknet, deutet die Ba-Bestimmung auf das Ba-Salz einer Monosulfosäure hin). Das Filtrat wird zur Trockene eingedampft und die erhaltene schwach gelbe Kristallmasse in fein gepulverter Form mehrere Stunden unter Rückfluß mit abs. Alkohol gekocht. Neben der gelben alkoholischen Lösung erhält man ein farbloses Kristallpulver, das, mit heißem Methylalkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und im Vakuumexsiccator zur Kristallisation gebracht wird. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; bei sehr hoher Temperatur verkohlt es ohne zu schmelzen; mit konz. Schwefelsäure gibt es gelbe Halochromie.

Analye: 156,30 mg Subst. 11,00 mg Trockenverlust
39,24 mg Subst. 47,01 mg CO_2 10,05 mg H_2O
17,74 mg Rückstand ($BaSO_4$)

$C_{14}H_{10}O_6S_2Ba + 2H_2O$:	Ber.	Gef.
	32,76% C	32,67%
	2,76% H	2,87%
	26,85% Ba	26,60%
	7,11% H_2O	7,04%

Die freie Sulfosäure kristallisiert nicht. Das Ba-Salz wurde mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und vom gebildeten $BaCO_3$ filtriert. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum erhält man ein schwach gelb gefärbtes Öl, das sehr leicht wasserlöslich und sehr hygroskopisch ist.

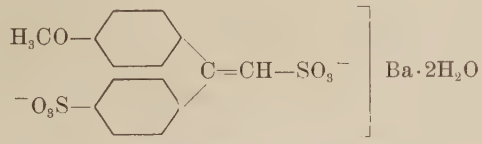
Die Isolierung des Na-Salzes durch Aussalzen aus der schwefelsauren Lösung gelang nach keiner der üblichen Methoden. Das über das Ba-Salz mit Soda isolierte Na-Sulfonat ist gut wasserlöslich und hygroskopisch.

Versuche, aus dem Ba-Salz gut kristallisierende Schwermetallsalze mit $PbCl_2$, $CuCl_2$, $FeSO_4$ u. a. zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Die wässrigen Lösungen sowohl der freien Sulfosäure wie ihrer Salze besitzen Schaumwirkung.

Oxydativer Abbau: Die heiße wässrige Lösung einer Probe des Ba-Salzes wurde mit K_2CO_3-Lösung in geringem Überschuß versetzt und vom ausfallenden $BaCO_3$ klar filtriert. Zum Filtrat ließ man bei Wasserbadtemperatur unter stetem Rühren bis zur eben bleibenden Violettfärbung eine n/2 $KMnO_4$-Lösung zutropfen. Danach wurde vom gebildeten MnO_2 abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert, mit Pottasche neutralisiert und auf dem Wasserbad bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft. Mit einem großen Überschuß an Ätzkali wurde im Nickeltigel verschmolzen. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert, bis eine entnommene Probe mit $BaCl_2$ die Bildung von SO_4-Jonen anzeigte. Die Schmelze wurde noch etwa 2 Std. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gelöst, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers erhielt man einen kristallinen Rückstand, der sich nach dem Umkristallisieren aus Wasser in büschelförmigen Nädelchen abschied. Smp. 212—213°. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner p-Oxybenzoesäure zeigte keine Erniedrigung.

10. Sulfonierung des Anisylphenyläthylens. Ba-Salz einer Disulfosäure:



4,6 g (1/50 Mol) Anisylphenyläthylen werden in feingepulverter Form in kleinen Portionen unter Turbinieren zu ca 10 g 12%-igem Oleum (ca. 1/10 Mol) zugesetzt. Während der Zugabe soll zur Vermeidung harziger Produkte die Temperatur 50° nicht übersteigen. Zum Schluß erhitzt man die klare, wenig intensiv orange gefärbte Lösung eine Stunde auf 80°. Nach achttägigem Stehen hat sich auf der Oberfläche eine schwach gelb gefärbte, weiche wachsähnliche Masse abgeschieden. Da sie auf Ton über P_2O_5 im Exsiccator nicht getrocknet werden kann und die Lösungsverhältnisse und Reaktionen auf die noch mit geringen Mengen H_2SO_4 durchsetzte freie Sulfo-

säure schließen lassen, wird die Masse mit der Lösung zusammen in Eiswasser klar gelöst, mit $BaCO_3$ in der Siedehitze bis zur Neutralisation versetzt, kurz mit Carboraffin (I. G. Farbenindustrie) aufgekocht und das klare farblose Filtrat zunächst auf dem Wasserbad auf 5 ccm eingeengt. Man versetzt mit 50 ccm abs. Methanol und filtriert nach mehreren Stunden von dem zuerst flockigen, später fein kristallinen Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit heißem Methanol wird das Salz, das sich aus organischen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren läßt, in wenig Wasser gelöst und im Vakuumexsiccator der Kristallisation überlassen. Das Ba-Sulfonat erstarrt zu einer harten Kristallmasse, die nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator einen konstanten Kristallwasser-Gehalt aufweist. Das Salz verkohlt oberhalb 300°. Mit konz. Schwefelsäure gibt es rotorangefarbene Halochromie. — Die Kristallwasserbestimmung wurde in der Trockenpistole über Xylol ausgeführt.

Analyse: 121,10 mg Subst. 8,00 mg Trockenverlust
34,41 mg Subst. 41,88 mg CO_2 9,74 mg H_2O
168,50 mg Subst. 71,91 mg $BaSO_4$

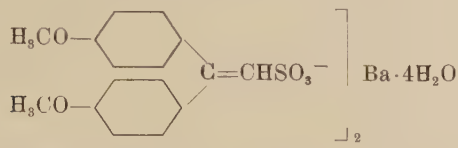
$C_{15}H_{12}O_7S_2Ba + 2\,H_2O$:	Ber. 33,24%	C	Gef. 33,24%
	2,97%	H	3,17%
	25,36%	Ba	25,11%
	6,65%	H_2O	6,61%

Oxydativer Abbau: 208,8 mg des Ba-Salzes wurden mit Sodalösung in geringem Überschuß quantitativ in das Na-Salz übergeführt. Nach Abfiltrieren vom ausgeschiedenen $BaCO_3$ wurde tropfenweise bis zur bleibenden Violettfärbung mit $KMnO_4$-Lösung versetzt. Nach einer Stunde wurde vom MnO_2 filtriert und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert. Zu der farblosen klaren Lösung gab man in der Hitze eine wässrige Lösung von 0,2 g $BaCl_2$. Man kochte auf und ließ den gebildeten Niederschlag absitzen. Nach mehrfachem Dekantieren mit heißer verdünnter Salzsäure gab man durch ein gehärtetes Filter und wusch gut mit siedendem Wasser aus. Das veraschte und geglühte rein weiße $BaSO_4$ wurde zur Wägung gebracht. Die Analyse zeigte eindeutig, daß von zwei vorhandenen HO_3S-Gruppen eine durch Aufspaltung und Oxydation der Äthylen-Doppelbindung als Sulfat isoliert wurde.

Analyse: 208,8 mg Subst. 44,35 mg $BaSO_4$
Ber. für 1 Sulfogruppe: 12,68% Ba Gef. 12,50%

11. Sulfonierung des Dianisyläthylens.

a) Ba-Salz der Monosulfosäure:



In 20 g 15%iges Oleum (ca. 1/5 Mol) gibt man fein gepulvertes Dianisyläthylen. Man arbeitet mit mechanischem Rührwerk und setzt das Äthylen in kleinen Portionen so lange zu, bis die Schwefelsäure kein freies SO_3 mehr entwickelt. Auf diese Weise werden ca. 5 g (ca. 1/50 Mol) so eingetragen, daß mit einer neuen Portion immer so lange gewartet wird, bis die vorhergehende mit kirschroter Farbe klar gelöst ist. Unter Temperaturerhöhung auf 80° wird das Turbinieren nach beendeter Zugabe noch eine Stunde fortgesetzt. Man läßt 24 Std. bei 50—60° stehen. Danach wird die intensiv rote Lösung in Wasser gegossen. Dabei findet ein Farbenrückgang nach wenig intensiv teebraun statt. Sodann wird in der Siedehitze mit $BaCO_3$ bis zur Neutralisation versetzt. Es wird siedend heiß vom $BaSO_4$ abgesaugt und gut mit kochendem Wasser gewaschen. Das klare Filtrat scheidet nach dem Einengen auf ca. 50 ccm in der Kälte eine farblose Kristallmasse in feinen Büscheln ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man glänzende Kristallflitter. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur verkohlt und verbrennt das Salz ohne vorher zu schmelzen. Es ist wenig löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

Analyse: 223,6 mg Subst. 19,00 mg Trockenverlust
28,54 mg Subst. 47,53 mg CO_2 11,08 mg H_2O
7,81 mg $BaSO_4$

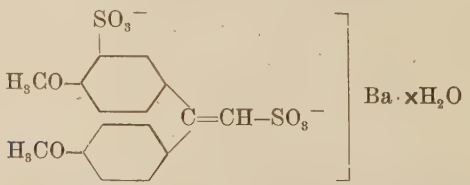
$C_{32}H_{30}O_{10}S_2Ba + 4\,H_2O$:	Ber.	45,30%	C	Gef. 45,42%
		4,52%	H	4,34%
		16,20%	Ba	16,11%
		8,50%	H_2O	8,50%

Oxydativer Abbau: Eine Probe des Ba-Salzes wurde mit der berechneten Menge Soda in das Na-Salz übergeführt. Es wurde vom ausgeschiedenen $BaCO_3$ abfiltriert und die Lösung zur Trockene verdampft. Das hygroskopische Salz wurde mit der gleichen Menge Chromsäure in Eisessig solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung die reine Chromsalzfarbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde in 500 ccm Wasser gegeben und vom in fast quantitativer Ausbeute ausfallenden Dianisylketon abfiltriert. Das aus CCl_4 einmal umkristallisierte Produkt zeigte einen Smp. von 143°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Dianisylketon zeigte keine Erniedrigung. —

177,0 mg des Ba-Sulfonats wurden in der üblichen Weise in das Na-Salz übergeführt, mit $KMnO_4$ oxydiert, und das mit $BaCl_2$ quantitativ gefällte $BaSO_4$ zur Wägung gebracht. Die Analyse zeigte daß die Sulfogruppe an der Äthylenbindung durch Oxydation zum Keton abgespalten wurde. — Dieselbe $BaSO_4$-Fällung mit $BaCl_2$ wurde auch durch Oxydation mit Chromsäure qualitativ durchgeführt.

Analyse: 177,0 mg Subst. 48,25 mg $BaSO_4$
Ber. für 1 Sulfogruppe: 16,20% Ba Gef. 16,04%

b) Ba-Salz der Disulfosäure:



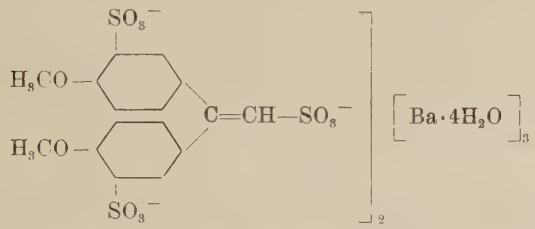
Dianisyläthylen wird unter gleichen Bedingungen wie unter a) mit Oleum behandelt. Man läßt die intensiv kirschrote Lösung acht Tage stehen, bis sie eine wenig intensiv braune Färbung angenommen hat. Nach der Behandlung mit $BaCO_3$, filtrieren usw. scheidet sich in der Kälte nur noch eine geringe Menge des Monosulfonats aus. Es wird nach 48 Std. abfiltriert, das Filtrat auf 5 ccm eingeengt und mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der sich nach einiger Zeit absetzende geringe farblose Niederschlag wird abfiltriert und bei 140° getrocknet. Die geringe Substanzmenge ließ keine

genaue Kristallwasserbestimmung zu. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung zeigt Schaumwirkung. Eine abgewogene Menge des kristallwasserfreien Produktes wird in der Hitze mit verd. H_2SO_4 versetzt und das ausfallende $BaSO_4$ nach der üblichen analytischen Methode bestimmt.

Analyse: 26,04 mg Subst. 11,52 mg $BaSO_4$

$C_{16}H_{14}O_8S_2Ba$: Ber. 25,65% Ba Gef. 26,03%

c) Ba-Salz der Trisulfosäure:



Dianisyläthylen wird zunächst, wie unter b) beschrieben, mit Oleum behandelt. Die braune Lösung wird nochmals mit der gleichen Menge 20%igem Oleum 2 Std. auf 100° erwärmt. Nach 48-stündigem Stehen wird nach den unter a) und b) gemachten Angaben das Mono- und Disulfonat abgetrennt. Das alkoholische Filtrat wird mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit. Die gelb gefärbte Lösung wird eingeengt und im Vakuumexsiccator der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen ist das Salz zu einer harten Kristallmasse mit konstantem Wassergehalt erstarrt. Die Substanz zeigt rote Halochromie. Sie löst sich leicht in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung schäumt beim Schütteln stark.

Analyse: 123,0 mg Subst. 16,90 mg Trockenverlust

36,3 mg Subst. 32,85 mg CO_2 11,10 mg H_2O

152,0 mg Subst. 66,41 mg $BaSO_4$

112,0 mg Subst. 97,83 mg $BaSO_4$ (Carius)

$C_{32}H_{30}O_{22}S_6Ba_3 + 12\ H_2O$:

Ber.	24,20% C	Gef. 24,68%
	3,43% H	3,42%
	25,97% Ba	25,71%
	12,12% S	12,00%
	13,63% H_2O	13,67%

Methoxylbestimmung: Nach einer von Kirpal und Bühn (B. 47,1084 [1914]) angegebenen Methode wurden ca. 0,2 g des Ba-Salzes feingepulvert mit 2 g Jodwasserstoffsäure und 20 ccm Eisessig in einem Rundkölbchen eine Stunde erhitzt. Die entstehenden Jodmethyldämpfe wurden in einer Vorlage (Doppelkölbchen), das mit ca. 10 ccm Pyridin beschickt war, aufgefangen. Die gebildete gelbe Lösung von Pyridinjodmethylat wurde nach dem Erkalten mit Wasser quantitativ aus der Vorlage in ein Becherglas gebracht und die wässrige Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Es wurde mit Wasser aufgenommen und mit n/10 $AgNO_3$ gegen Kaliumchromat bis zur Rotfärbung titriert (1 ccm 1/10 n $AgNO_3$ = 0,0031 g OCH_3).

201,1 mg Subst. 5,30 ccm n/10 $AgNO_3$

$C_{32}H_{30}O_{22}S_6Ba_3 + 12H_2O$:

Ber. 8,02% OCH_3 Gef. 8,17%

Oxydativer Abbau: 2 g des Ba-Salzes wurden in heißer wässriger Lösung mit Soda in geringem Überschuß versetzt. Das $BaCO_3$ wurde abfiltriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das zur Trockene eingedampfte Filtrat wurde unter Rückfluß mit einer essigsauren Lösung von 2 g Chromsäure solange erhitzt, bis die Lösung die reine Chromisalzfarbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde in ca. 500 ccm Wasser gegeben. Zur klaren Lösung wurden 2 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und auf dem Wasserbad auf ca. 5 ccm eingeengt. Neben einer Kristallmasse aus rein anorganischen Bestandteilen lag eine wenig intensiv grün gefärbte Lösung von öliger Konsistenz vor. In der Kälte wurde mit abs. Alkohol ausgezogen und von den anorganischen Betandteilen ($Cr_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4) abfiltriert. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abgedampft. Die saure wässrige Lösung wurde in der Siedehitze mit $BaCO_3$ neutralisiert und siedend heiß vom $BaSO_4$ abgesaugt. Aus dem stark eingeengten Filtrat kristallisierte das Ba-Salz der Dianisylketon-disulfosäure in farblosen Blättchen. Es wurde aus Wasser umkristallisiert.

Analyse: 118,6 mg Sbst. 14,10 mg Trockenverlust.

29,14 mg Subst. 31,25 mg CO_2 9,15 mg H_2O

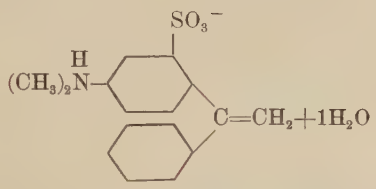
11,10 mg $BaSO_4$

$C_{15}H_{14}O_9S_2Ba + 4\ H_2O$:

Ber.	29,43%	C	Gef. 29,25%
	3,62%	H	3,51%
	22,46%	Ba	22,42%
	11,78%	H_2O	11,89%

12. Sulfonierung des Dimethylaminodiphenyläthylens.

a) Monosulfosäure:



4,5 g (1/50 Mol) Äthylen werden in feingepulverter Form in kleinen Portionen in 20 g 12%iges Oleum (ca. 1/5 Mol) unter stetem Rühren eingetragen. Die Temperatur soll 50° nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe erhitzt man kurz auf 80°, läßt 24 Std. stehen und gibt in Eiswasser. Die klare, wenig intensiv braun gefärbte Lösung wird siedend heiß mit einer wässrigen Aufschlämmung von $BaCO_3$ versetzt. Im Augenblick der Neutralisation tritt deutlicher Farbumschlag nach intensiv orange ein. Es wird siedend heiß vom $BaSO_4$ abgesaugt, gut mit heißem Wasser gewaschen und das rotorange gefärbte Filtrat auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. In der Kälte bildet sich ein feinkörniger gelber Niederschlag, der von der orangeroten Mutterlauge abfiltriert wird. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man gelbe Kristalle vom Smp. 89—90°.

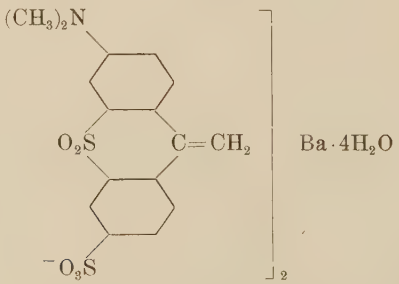
Löslichkeitsverhältnisse:
Wasser: löslich Äther: unlöslich Alkohol: löslich
Benzol: löslich Aceton: löslich Eisessig: gelb löslich
conc. H_2SO_4: gelbe Halochromie.

Analyse: 52,44 mg Subst. 2,94 mg Trockenverlust
28,12 mg Subst. 61,60 mg CO_2 15,04 mg H_2O
$C_{16}H_{17}O_3NS + H_2O$:

Ber. 59,77% C Gef. 59,74%
5,96% H 5,98%
5,61% H_2O 5,61%

Oxydativer Abbau: Eine Probe der Sulfosäure wurde mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Soda aufgekocht. Die Lösung des entstehenden Na-Salzes war grünstichig gelb. Man gab bei Wasserbadtemperatur tropfenweise $KMnO_4$ zu, filtrierte am Ende vom MnO_2 ab und säuerte an. Bei Zugabe von $BaCl_2$ blieb die Lösung klar. Die Sulfogruppe befand sich also nicht in der Seitenkette sondern in einem der Benzolringe.

b) Ba-Monosulfonat des Sulfons:



Das unter a) erhaltene orangerote Filtrat wird eingeengt und im Vakuumexsiccator der Kristallisation überlassen. Die Substanz erstarrt zu einer harten Kristallmasse, die trotz mehrfachen Umkristallisierens keine eindeutigen Analysendaten ergibt.

Das Salz wird in feingepulverter Form 24 Std. im Soxleth mit abs. Alkohol behandelt. Man erhält als Rückstand ein orangefarbenes Salz, während das Filtrat rot ist. Das Salz wird nach gründlichem Waschen mit abs. Alkohol und Trocknen auf Ton aus Wasser umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert schlecht. Nach dem Eindampfen bis zur sirupartigen Konsistenz erstarrt sie im Vakuumexsiccator und hat nach mehreren Tagen einen konst. Wassergehalt angenommen.

Analyse: 228,7 mg Subst. 17,4 mg Trockenverlust
37,85 mg Subst. 56,50 mg CO_2 13,26 mg H_2O
9,42 mg $BaSO_4$
45,68 mg Subst. 1,22 ccm/24°/759 mm N

$C_{32}H_{28}O_{10}N_2S_4Ba + 4\,H_2O$:

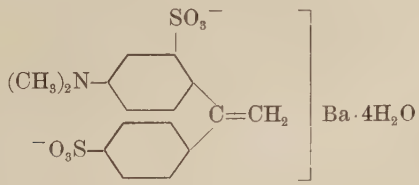
Ber.	40,94%	C	Gef. 40,71%
	3,87%	H	3,92%
	2,99%	N	3,07%
	14,65%	Ba	14,65%
	7,68%	H_2O	7,61%

Oxydativer Abbau: Das Ba-Salz wurde mit Soda in das entsprechende Na-Salz übergeführt und bei Wasserbadtemperatur mit $KMnO_4$ behandelt. Das angesäuerte, klar gelbe Filtrat schied in der Kälte einen gelben Niederschlag aus, der sich in konz. Salzsäure löste. Nach 24 Std. wurde der feinkristalline Niederschlag filtriert, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die geringe Substanzmenge ließ eine genaue Wasserbestimmung nicht zu. Das Salz wurde bei 150° getrocknet und wasserfrei zur Analyse gebracht.

Analyse: 37,62 mg Subst. 54,73 mg CO_2
8,95 mg H_2O
9,68 mg $BaSO_4$

$C_{30}H_{24}O_{12}N_2S_4Ba$:	Ber.	39,74%	C Gef. 39,68%
		2,67%	H 2,66%
		15,16%	Ba 15,14%

c) Ba-Salz der Disulfosäure:



Das rote alkoholische Filtrat des unter b) erhaltenen Salzes scheidet beim Abkühlen noch eine geringe Menge des Sulfons aus. Das klare Filtrat hinterläßt nach dem Einengen schöne rote Kristallflitter.

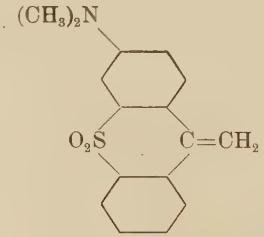
Analyse: 50,60 mg Subst. 4,77 mg Trockenverlust
32,51 mg Subst. 38,80 mg CO_2 11,62 mg H_2O
12,83 mg $BaSO_4$

$C_{16}H_{15}O_6NS_2Ba + 4\ H_2O$:

Ber.	32,62%	C	Gef. 32,55%
	3,94%	H	4,00%
	23,33%	Ba	23,22%
	12,24%	H_2O	12,20%

Oxydativer Abbau: Das Ba-Salz wurde wie üblich in das Na-Salz umgewandelt und dann mit $KMnO_4$ nach den bekannten Vorschriften oxydiert. Die salzsaure orange gefärbte Lösung des erhaltenen Ketons blieb bei Zusatz von $BaCl_2$ klar. Die Sulfonierung kann also nur in den Benzolkernen nicht aber in der Seitenkette stattgefunden haben.

d) Sulfon:



Der unter a) erhaltene $BaSO_4$-Niederschlag bleibt nach wiederholtem gründlichen Auswaschen mit siedendem Wasser gelb gefärbt. Es wird mit heißem abs. Alkohol ausgezogen. In der Kälte kristallisieren aus der alkoholischen Lösung gut ausgebildete grüngelbe Prismen, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen konst. Smp. von 178° aufweisen.

Löslichkeitsverhältnisse:

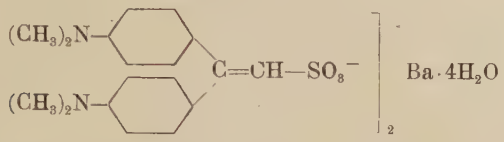
Wasser: unlöslich Alkohol: heiß löslich Aceton: löslich Äther: unlöslich Benzol: heiß löslich Eisessig: gelb löslich conc. H_2SO_4: gelbe Halochromie.

Analyse: 22,86 mg Subst. 56,18 mg CO_2 10,86 mg H_2O
23,04 mg Subst. 1,00 ccm/25°/760 mm N

$C_{16}H_{15}O_2NS$:	Ber.	67,33%	C Gef. 67,02%
		5,30%	H 5,32%
		4,91%	N 4,96%

13. Sulfonierung des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens.

a) Ba-Salz der Monosulfosäure:



In 20 ccm 15%-iges Oleum gibt man solange feingepulvertes Tetramethyldiaminodiphenyläthylen in kleinen Portionen, bis unter dauerndem Turbinieren kein freies SO_3 mehr entwickelt wird. Wenn die Temperatur 50° nicht übersteigt, können auf diese Weise ca. 5 g in die Schwefelsäure eingetragen werden. Man gibt nach 24 Stunden die braungelb gefärbte klare Lösung in Eiswasser. Augenblicklich tritt Farbumschlag nach intensiv grün ein. In der Siedehitze wird mit $BaCO_3$ neutralisiert. Kurz vor Eintritt der Neutralisation wird Farbumschlag nach blau beobachtet. Bei völliger Neutralisation und Kochtemperatur geht die Intensität stark zurück. Es wird heiß vom $BaSO_4$ filtriert und gut mit kochendem Wasser gewaschen. Beim Abkühlen scheidet sich im schwach blaugrün gefärbten Filtrat eine farblose Kristallmasse ab. Nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak gewinnt man farblose Blättchen, die sich an der Luft allmählich blau anfärben. Das Salz verkohlt oberhalb 300°. Es ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. Mit konz. Schwefelsäure gibt es gelbe, mit Eisessig grünstichig blaue Halochromie.

Analyse: 218,2 mg Subst. 9,12 mg Trockenverlust.
33,14 mg Subst. 60,65 mg CO_2 15,85 mg H_2O
8,95 mg $BaSO_4$
38,29 mg Subst. 2,16 ccm/22°/753 mm N
$C_{36}H_{42}O_6N_4S_2Ba + 2\,H_2O$:

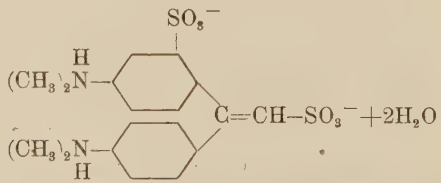
Ber.	50,01%	C	Gef. 49,91%
	5,37%	H	5,35%
	6,48%	N	6,45%
	15,90%	Ba	15,89%
	4,17%	H_2O	4,18%

Oxydativer Abbau: Eine gewogene Menge des Ba-Salzes wurde in üblicher Weise in das Na-Salz übergeführt und dann mit $KMnO_4$ oxydiert. Es wurde quantitativ vom MnO_2 filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Der nach dem Ansäuern mit $BaCl_2$ gefällte $BaSO_4$-Niederschlag wurde zur Wägung gebracht. — Der abfiltrierte MaO_2-Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde eine schwach grün gefärbte Kristallmasse, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nädelchen vom Smp. 173° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Michler'schen Keton zeigte keine Depression.

Analyse: 106,4 mg Subst. 18,2 mg $BaSO_4$

Ber. für 1 Sulfogruppe: 15,90% Ba Gef. 15,60%

b) Disulfosäure:



Unter den gleichen, in a) angegebenen Bedingungen wird Tetramethyldiaminodiphenyläthylen mit Oleum behandelt. Man läßt die orange gefärbte Lösung etwa acht Tage bei Zimmertemperatur stehen, bis eine Probe in Wasser mit rein gelber Farbe gelöst wird. (Noch nach 3—4 Tagen ist die wässrige Lösung in der Durchsicht grün, in der Aufsicht braungelb.) Danach gibt man in ca. 200 ccm Wasser. Nach dreiwöchigem Stehen haben sich gut ausgebildete, orangefarbene Kristalle abgeschieden. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Sie wird bei 150° gelb, bei ca. 175° grün und verkohlt oberhalb 230°. Die Substanz ist gegen alkoholisches Kali bei Kochtemperatur beständig.

Löslichkeitsverhältnisse:

Wasser: heiß schwer löslich Benzol: unlöslich Alkohol: heiß löslich Eisessig: heiß grün löslich Äther: unlöslich conc. H_2SO_4: gelbe Halochromie.

Analyse: 44,04 mg Subst. 3,43 mg Trockenverlust

21,08 mg Subst. 36,13 mg CO_2 10,68 mg H_2O

37,36 mg Subst. 1,94 ccm/23°/759 mm N

$C_{18}H_{22}O_6N_2S_2 + 2\ H_2O$:

Ber.	46,72%	C	Gef. 46,73%
	5,57%	H	5,67%
	6,06%	N	5,96%
	7,79%	H_2O	7,79%

14. Fischer-Base und Oleum.

3,3 g Fischer-Base (1/50 Mol) wurden tropfenweise unter mechanischem Rühren und Eis-Kochsalz-Außenkühlung zu ca. 20 g 10%igem Oleum (ca. 1/5 Mol) gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Min. turbiniert. Nach dreitägigem Stehen wurde die klare, wenig intensiv braungelb gefärbte Lösung auf Eis gegossen und mit $BaCO_3$ versetzt. Noch bevor der Neutralpunkt erreicht war, trat quantitative Rückbildung von Fischer-Base ein! — Da auch auf andere Weise (Backprozeß, $NaHSO_4$-Schmelze) eine Darstellung eines Ba-Sulfonates nicht gelang, wird angenommen, daß in der schwefelsauren Lösung das Sulfat der Fischer-Base vorgelegen hat, das analog dem Chlorhydrat (vgl. S. 26) sehr leicht wasserlöslich, farblos und alkaliunbeständig ist.

C. Umsetzungen der Äthylene mit Monohydrat (100%ig) und conc. Schwefelsäure (96%ig).

15. Diphenyläthylen und Monohydrat.

Diphenyläthylen wurde in überschüssiger conc. Schwefelsäure unter Turbinieren und schwacher Erwärmung (50—60°) zur Lösung gebracht. Beim Eingießen der klaren, gelblichen, grün fluoreszierenden Lösung in Eiswasser trat sofortige Entfärbung ein. Eine stark milchige Trübung setzte sich nach stundenlangem Stehen als Niederschlag ab und wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als das auf S. 32/33 beschriebene Dimerisationsprodukt identifiziert. Mehrtägiges Stehen der schwefelsauren Lösung hatte auf den Reaktionsverlauf kaum Einfluß. Wohl erwies sich beim Eingießen in Eiswasser die entstehende Trübung als geringer, doch konnte auch wochenlanges Stehen sie nicht vollständig vermeiden. — Die Sulfonierung mit Monohydrat verlief nach vorsichtigem Eingeben des

Äthylens in der Kälte und nachherigem Erhitzen auf 120—150° analog der Sulfonierung mit Oleum. Es konnte auch auf diesem Wege die auf S. 33 beschriebene Sulfosäure dargestellt und als Ba-Salz isoliert werden. Die Anwendung von Temperaturen über 180° hatten allmähliche Verkohlung zur Folge.

16. Anisylphenyläthylen und Monohydrat.

Anisylphenyläthylen gab mit konz. Schwefelsäure und mit Monohydrat weder ein Dimerisationsprodukt, noch trat Sulfonierung ein. Beim Eingießen der klaren, schwefelsauren, orange gefärbten Lösung trat auch bei Anwendung höherer Temperaturen (bis 150°) ein mehr oder weniger starker Niederschlag auf, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als unzersetztes Äthylen (Smp. 75°) erkannt wurde.

17. Dianisyläthylen und Monohydrat.

Dianisyläthylen zeigte mit conc. Schwefelsäure sowie mit Monohydrat intensiv orangefarbene Halochromie. Beim Eingeben der schwefelsauren Lösung in Eiswasser trat augenblicklich Entfärbung und fast quantitative Abscheidung des Ausgangsmaterials ein. Eine Sulfonierung fand also höchstens in geringem Umfang statt.

18. Dimethyl aminodiphenyläthylen und Monohydrat.

Dimethylaminodiphenyläthylen verhielt sich durchaus analog den oben beschriebenen Äthylenen. Es nahm in der konz. Säure zunächst eine rotbraune Färbung an, die in größerer Konzentration oliv erschien. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich unverändertes Äthylen aus.

19. Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Monohydrat.

Aus Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und Monohydrat wurde, allerdings in sehr geringer Ausbeute, das auf S. 45 beschriebene Ba-Salz der Monosulfosäure erhalten. Die Hauptmenge des Äthylens blieb unverändert.

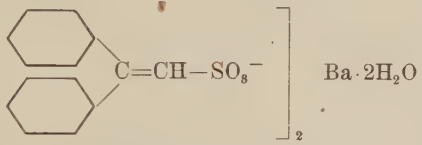
20. Fischer-Base und Monohydrat.

Fischer-Base löste sich in konz. Schwefelsäure klar mit gelb-

oranger Farbe. Beim Abstumpfen der Säure trat quantitativer Zerfall in die freie Base ein. Es hatte sich also nur das Sulfat gebildet.

D. Umsetzungen der Äthylene mit N-Pyridinsulfosäure.

21. Diphenyläthylen-β-sulfosäure (Ba-Salz):



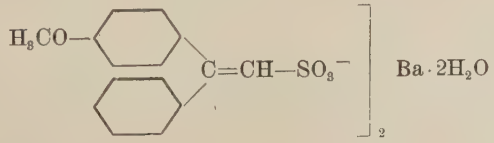
3,6 g Äthylen (1/50 Mol) und 3,2 g N-Pyridinsulfosäure (1/50 Mol) werden bei ca. 120° zusammengeschmolzen. Nach etwa 1 Std. ist das Pyridin abdestilliert und durch Geruch nicht mehr wahrnehmbar. Die erkaltete Schmelze wird klar in Wasser gelöst. Man neutralisiert mit $BaCO_3$, filtriert und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man feine farblose Nädelchen, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: orange. — Eine Substanzprobe wurde mit $KMnO_4$ oxydativ abgebaut. Im angesäuerten Filtrat ließen sich SO_4-Jonen nachweisen. Die Sulfonierung hat demnach in der Seitenkette stattgefunden.

Analyse: 40,35 mg Subst. 2,11 mg Trockenverlust
16,48 mg Subst. 29,19 mg CO_2 5,27 mg H_2O
5,50 mg $BaSO_4$

$C_{28}H_{22}O_6S_4Ba + 2\,H_2O$:

Ber.	48,58%	C	Gef. 48,31%
	3,79%	H	3,58%
	19,86%	Ba	19,64%
	5,21%	H_2O	5,23%

22. Anisylphenyläthylen-β-sulfosäure (Ba-Salz):



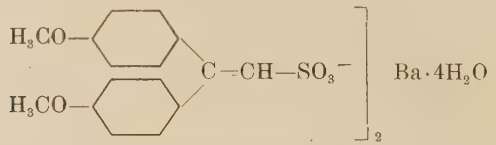
Äthylen und N-Pyridinsulfosäure werden im molaren Verhältnis unter den in 21 angegebenen Bedingungen verschmolzen. Es wird ein farbloses Ba-Salz erhalten, das in glänzenden Blättchen kristallisiert. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: orange. — Eine Probe der Substanz wurde mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung oxydativ abgebaut. In der mit Salzsäure angesäuerten Lösung waren nach der Oxydation SO_4-Jonen nachzuweisen.

Analyse: 143,2 mg Subst. 6,90 mg Trockenverlust
30,95 mg Subst. 54,33 mg CO_2 11,30 mg H_2O
9,61 mg $BaSO_4$

$C_{30}H_{26}O_8S_2Ba + 2\ H_2O$:

Ber.	47,89%	C	Gef. 47,88%
	4,02%	H	4,08%
	18,27%	Ba	18,27%
	4,79%	H_2O	4,82%

23. Dianisyläthylen-β-sulfosäure (Ba-Salz):



Dianisyläthylen wird unter den gleichen Bedingungen wie in 21 beschrieben mit der äquivalenten Menge N-Pyridinsulfosäure bei 120° verschmolzen und die wässrige Lösung der Schmelze mit $BaCO_3$ zum Ba-Sulfonat aufgearbeitet. Das erhaltene Salz ist identisch mit dem aus Oleum dargestellten, auf S. 37 beschriebenen Ba-Monosulfonat. Ein oxydativer Abbau wurde mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt.

Analyse: 26,43 mg Subst. 43,76 mg CO_2 10,71 mg H_2O
7,27 mg $BaSO_4$

$C_{32}H_{30}O_{10}S_2Ba + 4\ H_2O$:

Ber.	45,30%	C	Gef. 45,16%
	4,52%	H	4,53%
	16,20%	Ba	16,20%

24. Versuche, Diphenyl-, Anisylphenyl- und Dianisyläthylen mit N-Pyridinsulfosäure in CCl_4, $CHCl_3$ und Nitrobenzol sowie

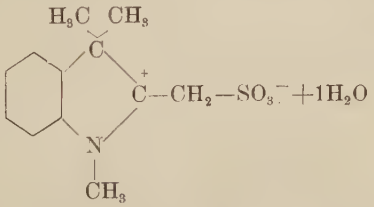
anderen organischen Lösungsmitteln zur Reaktion zu bringen, mißlangen. In den meisten Fällen konnte das Ausgangsäthylen quantitativ zurückgewonnen werden.

25. Dimethylaminodiphenyläthylen und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen wurden in molarem Verhältnis mit N-Pyridinsulfosäure bei 120° verschmolzen. Neben viel harzigen, teils verkohlten Produkten konnten Umsetzungsprodukte in reiner Form nicht gefaßt werden.

26. 2,2 g (1/100 Mol) Dimethylaminodiphenyläthylen wurden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und unter Zusatz von 3,2 g (1/50 Mol) N-Pyridinsulfosäure mehrere Stunden erhitzt. In der Kälte kristallisierten aus der wenig intensiv braunen Lösung schwachgelb gefärbte Nädelchen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol war die Substanz farblos. Smp. 108—110°. Die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln, ist bisher nicht gelungen (Substanzmangel). Vielleicht liegt ein Anlagerungsprodukt von Pyridin-SO_3 und Dimethylaminodiphenyläthylen vor; denn die Verbindung läßt sich leicht in Pyridin, Äthylen und Schwefelsäure aufspalten.

27. 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen und 3,2 g N-Pyridinsulfosäure wurden in Nitrobenzol zusammengebracht. Fast augenblicklich trat Lösung, verbunden mit intensiver Grünfärbung ein. Bisher gelang es nicht, ein definiertes Produkt zu fassen.

28. Fischer-Base und N-Pyridinsulfosäure:



1,7 g (1/100 Mol) Fischer-Base und 3,2 g (1/50 Mol) N-Pyridinsulfosäure werden in wenig Nitrobenzol 6 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der intensiv roten Lösung scheidet sich in der Kälte ein in Nädelchen kristallisierender Körper aus. Das zunächst rot gefärbte Salz wird mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Nädelchen vom Smp.

206° u. Zers. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Mit konz. Schwefelsäure gibt es schwach gelbe Halochromie. $BaCl_2$ erzeugt einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, löslich in heißer Salzsäure. Mit festem Ätzkali verrieben, bildet sich die freie Fischer-Base zurück (allmähliche Rotfärbung); ebenfalls tritt beim Kochen mit Sodalösung der typische Geruch nach Fischer-Base auf.

Analyse: 65,55 mg Subst. 4,36 mg Trockenverlust
24,45 mg Subst. 47,46 mg CO_2 13,84 mg H_2O
37,83 mg Subst. 1,70 ccm/25°/759 mm N
$C_{12}H_{15}O_3NS + H_2O$:

Ber.	53,10%	C	Gef. 52,94%
	6,32%	H	6,33%
	5,16%	N	5,13%
	6,64%	H_2O	6,65%

E. Umsetzungen der Äthylene mit p-Toluolsulfochlorid.

29. Diphenyl-, Anisylphenyl- und Dianisyläthylen wurden mit p-Toluolsulfochlorid in benzolischer Lösung tagelang erhitzt. Eine Reaktion fand nicht statt. Nach dem Erkalten kristallisierte das Äthylen unverändert wieder aus.

30. Dimethylaminodiphenyläthylen und p-Toluolsulfochlorid wurden in molarem Verhältnis zusammengebracht. Nach längerem Erhitzen in benzolischer Lösung trat wohl eine braunrote Lösungsfarbe auf, ein Umsatz in größerem Umfange konnte jedoch nicht festgestellt werden.

31. 5,32 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen (1/50 Mol) wurden in wenig Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 1,90 g p-Toluolsulfochlorid (1/100 Mol) in der Kälte versetzt. Erst nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß trat intensive Grünfärbung und Abscheidung eines farblosen Salzes ein.

Das farblose Salz konnte nach dem Waschen mit Benzol und Umkristallisieren aus Amylalkohol als das doppelte Chlorhydrat des Äthylens identifiziert werden. (Smp. 207—208°). (Vergl. Theoret. Teil S. 26).

Die intensive grüne Lösung erwies sich als sehr unbeständig. Ein kristallines Produkt konnte bisher nicht gefaßt werden. Beim Eindampfen im Vakuum entstand eine zähflüssige Masse, unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform.

32. Fischer-Base und p-Toluolsulfochlorid.

3,46 g Fischer-Base (1/50 Mol) wurden mit einer benzolischen Lösung von 1,90 g p-Toluolsulfochlorid (1/100 Mol) versetzt. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad trat Salzabscheidung mit gleichzeitiger Farbintensivierung und -vertiefung nach violettrot auf. Nach ca. 4 Std. wurde heiß filtriert und mit wenig Benzol nachgewaschen. Beim Abkühlen des Filtrats trat noch geringe Nachkristallisation auf.

Das farblose Salz wurde mit Aceton und Äther behandelt und aus Amylalkohol umkristallisiert. Es erwies sich als das Chlorhydrat der Fischer-Base und war mit dem aus Fischer-Base und Salzsäure dargestellten Produkt identisch. Smp. 223°. (Vergl. Theor. Teil S. 26.) Das Salz ist sehr hygroskopisch und hält sich nur im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

Trotz wochenlangem Stehen, Eindampfen im Vakuum, Lösen in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln und Versuchen, mit Äther, Alkohol, Ligroin, Wasser u. a. m. umzufällen, wurde bisher aus der sehr intensiven violettroten Lösung kein kristallines Produkt erhalten. Die im Vakuum eingedampfte zähflüssige Masse ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Mit Alkali und Mineralsäuren tritt sofortige Zersetzung ein.

Lebenslauf.

Am 9. März 1914 wurde ich, Herbert Günther als Sohn des Kaufmanns Max Günther und seiner Ehefrau Else, geb. Morsblech, in Wuppertal-Elberfeld geboren. Ich bin arischer Abstammung und evangelischer Konfession.

Ich besuchte drei Jahre die Grundschule und neun Jahre das staatliche Hindenburg-Realgymnasium in Elberfeld, das ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom S.S. 1932 bis S.S. 1934 studierte ich in Marburg Chemie und legte dort das 1. Verbandsexamen ab. Das 2. Verbandsexamen bestand ich in Bonn Ende des S. S. 1935. Im W. S. 1935/36 begann ich vorliegende Arbeit, deren experimenteller Teil im Juni 1937 abgeschlossen wurde.

Von April 1936 bis März 1937 war ich als Unterrichts- und Vorlesungsassistent an der Höheren Fachschule für Textilindustrie, Abt. Färberei, in Wuppertal-Barmen tätig. Im S. S. 1937 war ich Hilfsassistent in der technologischen Abteilung des Chemischen Institutes Bonn.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. September 1937.